I. Über Cadmiumarsenid

II. Über die Zersetzung des Silberthiosulfats

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

Vorgelegt von

GEORG BAUER
aus Nürnberg

Halle (Saale) 1938

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Str. 14

I. Über Cadmiumarsenid

II. Über die Zersetzung des Silberthiosulfats

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

Vorgelegt von

GEORG BAUER
aus Nürnberg

Halle (Saale) 1938

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Str. 14

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dekan: Prof. Dr. Weigelt.
Referenten: Prof. Dr. R. Scholder,
Prof. Dr. C. Tubandt.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1936

Meinen lieben Eltern

INHALT

Seite

I. Über Cadmiumarsenid 5

Einleitung 5

1. Fällungen aus wässriger neutraler und ammoniakalischer Lösung 5
Analysenmethode und Analysenzahlen . . 6
Fällungen aus ammoniakalischer Lösung . . 8
Fällungen aus alkoholischer Lösung . . . 9

2. Einwirkung von Salzsäure auf Cadmiumarsenid . 11
Darstellung von Cd_2As 12
Darstellung von Cd_5As 13

3. Einwirkung von Essigsäure 14

4. Thermische Versuche 15
Darstellung von Cd_3As_2 15
Darstellung von CdAs 16

5. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse . . 16

II. Über die Zersetzung des Silberthiosulfats . 18

Einleitung 18

Allgemeine Übersicht über Metallthiosulfate . 18

Literaturangaben über $Ag_2S_2O_3$ 20

Experimenteller Teil: 21

1. Quantitativer Verlauf der Silberthiosulfat-Zersetzung bei Gegenwart von Sulfit 22
Analysenmethode
Einfluß der Temperatur der Konzentration und des Molverhältnisses Thiosulfat: Sulfit . . . 25
Diskussion der Ergebnisse

2. Umsetzung mit Kaliumjodid
Isolierung und Analyse von $Ag_2S \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot 4Ag_2SO_3$ 36

3. Zersetzung von Silberthiosulfat ohne Sulfitzusatz
Umsatz mit Kaliumjodid und Analysenmethode . 40

4. Versuche mit konzentrierter Silbernitratlösung
Darstellung und Auflösung von $Ag_2S : Ag_2SO_4$. 44

5. Versuche in sehr verdünnten Lösungen . . 47

6. Zusammenfassung 50

I. ÜBER CADMIUMARSENID.

EINLEITUNG.

Die Untersuchungen von R. Scholder u. Mitarbeitern über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff auf Nikelsalze hatten gezeigt, daß der Vorgang der Fällung sehr wahrscheinlich primär als Oxydations-Reduktionsreaktion aufzufassen ist, an die sich sekundär die Reaktion der im Entstehungszustand hochaktiven Elemente anschließt. Dabei wurden bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Nikelsalze Arsenide wie Ni_5As_4 und NiAs isoliert, die nicht als einfache stöchiometrische Derivate von Arsenwasserstoff angesehen werden können. R. Scholder dehnte gemeinsam mit J. Krebs (Diss. Halle 1933) und K. Pattock (Diss. Halle 1935) diese Untersuchungen auch auf die Fällung von Cadmiumsalzen mit Arsenwasserstoff aus. Das Cadmium wurde deshalb gewählt, weil hier nach Untersuchungen von A. Bruckl (Z. f. anorg. u. allg. Chem. 131 (1924) 236 normales Cd_3As_2 entsteht, die Fällung also analog der Schwefelwasserstoff-Fällung von Cadmiumsalzen verläuft. J. Krebs u. K. Pattock hatten bereits gefunden, daß diese Feststellung von A. Bruckl keinesfalls allgemein zutrifft. Es hatten sich aber bei diesen Untersuchungen eine ganze Reihe zunächst ungeklärter Beobachtungen ergeben, so daß es notwendig war, die Fällung von Cadmiumsalzen durch Arsenwasserstoff erneut zu untersuchen . Es war zu klären, ob und unter welchen Bedingungen normales Cd_3As_2 erhalten werden kann und wie die Säurezersetzung dieser gefällten Arsenide verläuft.

Wie die vorliegende Arbeit zeigt, ist es mir gelungen, beide Fragen eindeutig zu klären. Thermische Versuche führten darüber hinaus noch zu neuen, interessanten Ergebnissen.

1. FÄLLUNGEN AUS WÄSSRIGER NEUTRALER UND AMMONIAKALISCHER LÖSUNG

Der für die Fällungen verwendete Arsenwasserstoff wurde aus Aluminiumarsenid durch Zutropfen von 2n-Schwefelsäure entwickelt. Dabei empfiehlt sich, um einen gleichmäßigen und gut regulierbaren AsH_3-Strom zu erhalten, das trockene AlAs mit wenig Alkohol anzurühren. Die Apparatur bestand hintereinander aus folgenden Teilen: N_2-Bombe, alkalische Hyposulfitlösung, Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, glühendes mit Cu beschicktes Verbrennungsrohr, AsH_3-Entwickler, Waschflasche mit Wasser, Fällungsgefäß mit $Cd(CH_3COO)_2$-Lösung, Blasenzähler, Ableitung ins Freie. Besondere Leitungen ermöglichten die augenblickliche Umschaltung des entwickelten AsH_3

auf die Ableitung ins Freie und andererseits die unmittelbare Durchspülung des Fällungsgefäßes mit reinem, O_2-freiem Stickstoff. Dadurch war es möglich, die Fällung in jedem Augenblick zu unterbrechen. Die Verwendung des völlig von Sauerstoff befreiten Stickstoffes ist unerläßlich.

Für die Durchführung der Versuche wurde zuerst die ganze Apparatur nach Beschickung mit AlAs und Cadmiumsalzlösung mit Stickstoff luftfrei gespült und zwar so, daß der Stickstoff-Strom geteilt einerseits vom Cu-Rohr in das Gefäß mit AlAs, in das schon ganz langsam Schwefelsäure eingetropft wird, eintritt und von da ins Freie, andererseits in das Fällungsgefäß. So wurde jeder Übertritt von AsH_3 in das Fällungsgefäß vor der völligen Entlüftung vermieden. Dann wurde lebhafter Schwefelsäure zugetropft und der entwickelte Arsenwasserstoff mit Stickstoff zusammen unmittelbar in das Fällungsgefäß eingeleitet. Die Fällung tritt meist nicht sofort ein; manchmal begann erst nach 10—20 Minuten die Ausfällung des Cadmiumarsenids, meist mit einer Spiegelbildung am Gefäß einsetzend. Nunmehr wurde 1—2 Stunden ein kräftiger Arsenwasserstoff-Strom durchgeleitet. Es entstand eine reichliche Ausfällung von dunklem Cadmiumarsenid, die jedoch in wässriger Lösung auch bei langer Dauer nicht quantitativ ist. Nach Umschaltung des Arsenwasserstoff-Entwicklungsgefäßes auf Außenluft wurde der Arsenwasserstoff im Fällungskolben durch reinen Stickstoff herausgespült. Das gefällte Arsenid, das sehr leicht filtrierbar ist, wurde nach der Filtration mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und dann analysiert. Zur Analyse wurde es in verdünnter Natronlauge unter Zusatz von einigen ccm Perhydrol auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Niederschlag rein weiß war; dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und Cadmium als Oxychinolat, Arsen durch Destillation und Bromat-Titration bestimmt. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung wird jeder Arsen-Verlust vermieden.

In der nachfolgenden Tabelle I sind zahlreiche Fällungsversuche bei verschiedener Konzentration und Temperatur zusammengestellt.

Tabelle 1.

	Ansatz				Analyse der Fällungen			
	Nr.	g Cd ac	ccm H_2O	Temp.	% Cd	% As	% Cd — % As	Cd : As
9	1	10	150	18	65,28	28,11	93,39	1 : 0,646
13	2	10	150	18	66,66	27,99	94,65	1 : 0,630
14	3	100	1500	18	62,98	25,32	88,30	1 : 0,603
15	4	1	30	18	64,94	28,99	93,93	1 : 0,669
B_1	5	20	400	18	70,26	27,52	97,78	1 : 0,589
B_4	6	20	400	18	69,58	28,76	98,34	1 : 0,62
B_8a	7	20	400	18	72,30	24,56	96,86	1 : 0,505
B_2	8	20	600	18	69,49	30,16	99,65	1 : 0,652
B_5	9	10	250	18	69,96	29,00	98,96	1 : 0,622
B_6	10	10	200	18	70,14	27,43	97,57	1 : 0,587
B_7	11	20	200	18	69,67	26,65	96,32	1 : 0,574
B_8b	12	15	300	18	68,41	29,43	97,84	1 : 0,645
B x	13	10	200	18	—	—	—	1 : 0,510

Ansatz				Analyse der Fällungen			
Nr.	g Cdac	ccm H_2O	Temp.	% Cd	% As	% Cd—% As	Cd : As
14	10	75	0	65,02	27,32	92,32	1 : 0,630
15	10	150	0	65,53	26,45	91,98	1 : 0,605
16	10	300	0	63,85	28,54	92,30	1 : 0,670
17	10	600	0	66,41	28,39	94,80	1 : 0,640
18	10	300	100	63,70	28,13	91,83	1 : 0,662
19	30	900	100	66,49	27,72	94,21	1 : 0,625
20	10	300	100	65,37	26,84	92,21	1 : 0,616

Das wichtigste Ergebnis der Versuche 1—20 ist zunächst, daß nur ganz gelegentlich und nicht genau reproduzierbar (z. B. Nr. 4, Nr. 16 u. Nr. 18) Cd_3As_2 mit der As-Zahl 0,667 erhalten wird. Bei allen übrigen Versuchen zeigte die Fällung eine As-Zahl, die mehr oder weniger unter 0,667 liegt. Es gelingt also nicht durch Fällung von Cadmiumacetatlösung mit Arsenwasserstoff definiertes Cd_3As_2 herzustellen. Nach Bruckl soll dies nach dem Eintropfverfahren mit ammoniakalischer Cadmiumsalz-Lösung gelingen. Nach dieser Methode von uns durchgeführte Versuche ergaben jedoch Fällungen, deren As-Zahl ebenfalls von 0,667 erheblich abwich. Änderungen der Konzentration oder der Fällungstemperatur beeinflußten das Ergebnis nicht. Die unter 0,667 liegenden As-Zahlen finden dadurch ihre Erklärung, daß primär ausfallendes Cd_3As_2 sofort eine mehr oder weniger starke Hydrolose erleidet nach $Cd_3As_2 + 6H_2O = 3Cd(OH)_2 + 2AsH_3$.

Sämtliche Präparate enthalten geringe Mengen von adsorbiertem Wasser. Dadurch erklärt sich einerseits, daß die Summe der Prozente Cd — As niemals gleich 100 gefunden wurde. Auf der anderen Seite enthalten sie auch stets infolge der allerdings nur mäßigen Hydrolose etwas Sauerstoff. So wurde z. B. bei Präparat 6 1,54 % Wasser und durch Reduktion mit Wasserstoff in der Hitze 1,35 % Sauerstoff gefunden, insgesamt % Cd + As + H_2O + O = 100,4 %; ebenso bei Präparat 11 2,30 % Wasser, 1,2 % Sauerstoff, zusammen 99,8 %. Hochprozentige Präparate erhält man nur, wenn mit reinstem Stickstoff unter sorgfältiger Fernhaltung von Sauerstoff gearbeitet wird. Dies wurde erst später erkannt und liefert gleichzeitig die Erklärung dafür, daß die Präparate 1—4 u. 14—20 stets Cd—As unter 95 % ergaben, da bei deren Darstellung der Stickstoff nur in einer mit Hyposulfit beschickten Waschflasche gereinigt wurde. Gelegentlich sind die getrockneten Präparate pyrophor und oxidieren sich unter lebhafter Wärmeentwicklung, die sich bis zum Verglimmen steigern kann, beim Herausnehmen aus dem Vacuum-Xxsiccator und zwar sind in dieser Beziehung scheinbar diejenigen Präparate besonders gefährdet, die schon bei der Fällung sauerstoffhaltig ausfallen. Besonders bemerkenswert sind die Versuche Nr. 7, 11 u. 13 mit den sehr niedrigen As-Zahlen 0,51, 0,57, 0,51. Diese Fällungen wurden nach sehr kurzer AsH_2-Einwirkung (30 Minuten) sofort abfiltriert. In diesem Zusammenhang ist die qualitative Beobachtung wichtig, daß alle Präparate mit Wasser gut gewaschen und dann in Wasser aufgeschlämmt langsam mehr oder weniger stark Arsenwasserstoff entwickelten, der durch

vorgelegte ammoniakalische Silbernitratlösung leicht nachgewiesen werden konnte. Bei längerer Arsenwasserstoff-Einwirkung (mehrere Stunden) erhält man As-Zahlen zwischen 0,60 u. 0,66, also höher als bei rasch isolierten Fällungen. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich folgender Verlauf der Arsenwasserstoff-Fällung. Primär entsteht sehr reaktionsfähiges Cd_3As_2, das verhältnismäßig leicht durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Das dabei entstehende Cadmiumhydroxyd wird bei längerem Durchleiten von Arsenwasserstoff wieder teilweise arseniert. Gleichzeitig altert das Präparat und ist daher der hydrolytischen Spaltung weniger zugänglich Es gelingt jedoch höchstens gelegentlich die teilweise hydrolysierte Fällung durch lange Arsenwasserstoff-Einwirkung vollständig bis zu $CdAs_{0,667}$ zu arsenieren. Dabei ist zu beobachten, daß bei sehr langer Versuchsdauer die As-Zahl durch den Selbstzerfall von Arsenwasserstoff, d. h. durch die Zumischung von elementarem Arsen zum Arsenid gefälscht werden kann. Die Annahme der Alterung des Präparats wird durch die später beschriebenen Versuche der Säureeinwirkung auf die Fällungen bewiesen. Abschließend ergibt sich, daß reines Cd_3As_2 mit der genauen As-Zahl 0,667 durch Fällung einer wässrigen Cadmiumacetatlösung mit Arsenwasserstoff nicht dargestellt werden kann, da stets Hydrolyse eintritt, die auch bei langer Versuchsdauer nicht völlig ausgeglichen werden kann. So ist es auch verständlich, daß die Fällung der Cadmiumacetatlösung nie ganz quantitativ ist und daß $CdCl_2$-Lösung überhaupt nicht gefällt wird.

Fällungen aus ammoniakalischer Lösung

Bei Anwendung verdünnter ammoniakalischer Cadmiumacetatlösungen zeigen die Fällungen dieselbe Zusammensetzung wie aus wässriger neutraler Lösung. Man erhält As-Zahlen etwa zwischen 0,59 u. 0,65. So ergab eine Fällung von 20 g Cadmiumacetat, gelöst in 400 ccm Wasser und 60 ccm konz. Ammoniak bei 18° ein Arsenid mit 69,60 % Cd, 29,91 % As, Cd + As = 99,51 %, Cd : As = 1 : 0,644. Dagegen erhält man aus einer Lösung von Cadmiumacetat in konzentriertem Ammoniak bei langer Versuchsdauer stets As-Zahlen über 0,67. So ergab ein Arsenid, das aus einer Lösung von 10 g Cadmiumacetat in 250 ccm konz. Ammoniak bei 18° gefällt wurde, 65,78 % Cd, 31,93 % As, 97,71 % Cd + As, Cd : As = 1 : 0,728. Folgender Versuch klärt diese Erscheinung: Eine Lösung von 20 g Cadmiumacetat in 200 ccm Ammoniak wurde mit Arsenwasserstoff bei 18° gefällt. Nach 30 Minuten wurde ein Teil des Niederschlags ohne Unterbrechung des Versuchs entnommen; er ergab 67,28 % Cd, 29,70 % As, 96,98 % Cd + As, Cd : As = 1 : 0,663. Nach weiteren 14 stündigem Durchleiten von Arsenwasserstoff hatte der restliche Niederschlag die Zusammensetzung 65,30 % Cd, 30,88 % As, Cd + As 96,18 %, Cd : As = 1 : 0,7009. In einem besonderen Versuch wurde festgestellt, daß Arsenwasserstoff beim Durchleiten durch Wasser oder konz. Ammoniak kaum Selbstzerfall erleidet. Gibt man dagegen Cadmiumarsenid zu, so färbt sich die konz. Ammoniaklösung stark braun, infolge Arsen-Abscheidung, die durch

den katalytischen Zerfall von Arsenwasserstoff bewirkt wird, während in Wasser nur eine ganz schwache Trübung von Arsen auftritt.

Für die Fällungen in ammoniakalischer Lösung ergibt sich daher folgendes Bild: In verdünnter Ammoniaklösung entsteht wie in rein wässriger Lösung Cadmiumarsenid, das stets etwas hydrolytisch gespalten wurde. In konz. Ammoniak tritt die Hydrolyse völlig zurück. Man erhält also hier reines Cd_3As_2, jedoch nur bei kurzer Versuchsdauer. Bei längerer Arsenwasserstoff-Einwirkung ergeben die Fällungen stets As-Zahlen über 0,667 infolge der merkbar werdenden katalytischen Zersetzung von Arsenwasserstoff in As u. H_2. Ob das dadurch entstandene As in das Arsenid Cd_3As_2 hineinreagiert oder nur zugemischt ist, muß offen bleiben.

Die Fällungen aus ammoniakalischer Lösung sind sehr gut kristallin und filtrieren daher vorzüglich.

Fällungen aus alkoholischer Lösung.

Die zahlreichen Versuche ergaben ein völlig klares Bild. In alkoholischer Lösung erleidet das gefällte Arsenid keine Hydrolyse mehr. Dagegen wird Arsenwasserstoff katalytisch zersetzt in As u. H_2 und zwar nur ganz wenig in 96 %igem Alkohol, merklich in absolutem Alkohol und sehr stark ,wenn mit wasserfreiem Cadmiumacetat in völlig von Wasser befreitem Alkohol gearbeitet wird. Man erhält daher aus 96 %igem Alkohol bei kürzerer Versuchsdauer reines Cd_3As_2 mit der innerhalb der Versuchsfehler As-Zahl, in käuflichen absolutem Alkohol As-Zahlen, die stets über 0,67 liegen, jedoch nur wenig. Schließlich wurde wasserfreies Cadmiumacetat aus Cadmiumnitrat und Essigsäureanhydrid hergestellt und dieses in völlig wasserfreiem Alkohol aufgeschwemmt, da es sich darin nur noch wenig löst. Die Fällungen zeigten stets Verhältniszahlen über 0,75, so daß man daran denken könnte, darin ein Arsenid Cd_4As_3 anzunehmen. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen war der Versuch über den katalytischen Zerfall von Arsenwasserstoff in 96 %igem, absolutem und völlig wasserfreiem Alkohol bei Gegenwart von Arsenid; er war in absolutem Alkohol noch mäßig, in völlig wasserfreiem beträchtlich. In der nachfolgenden Tabelle II sind diese 3 Gruppen von Versuchen (Temp. 18°) zusammengestellt; Nr. 21 u. 22 wurde in 96 %igem, Nr. 23—25 in absolutem Alkohol durchgeführt, Nr. 26—30 endlich mit wasserfreiem Acetat in wasserfreiem Alkohol. Die Arsenierung nimmt mit der Dauer der Arsenwasserstoff-Einwirkung zu; die Fällung von Cadmium aus alkoholischer Lösung ist stets quantitativ.

Tabelle 2.

	Ansatz		Niederschlag			
Nr.	g $Cd(ac)_2$	ccm Alkoh.	% Cd	% As	% Cd—As	Cd : As
21	10	250	68,22	30,53	98,75	1 : 0,671
22	7	100	—	—	—	1 : 0,668
23	20	500	57,97	31,54	99,51	1 : 0,696
24	15	400	68,36	31,05	99,41	1 : 0,696
25	10	200	67,90	30,90	98,80	1 : 0,689

Nr.	Ansatz g $Cd(ac)_2$	ccm Alkoh.	Niederschlag % Cd	% As	% Cd—As	Cd : As
26	2	150	64,93	32,08	97,01	1 : 0,758
27	5	250	64,68	33,12	97,80	1 : 0,785
28	3	100	65,43	34,19	99,62	1 : 0,784
29	5	400	64,34	33,72	98,06	1 : 0,787
30	2	150	63,18	34,33	97,51	1 : 0,815

Die Fällungen sind tiefschwarz und sehr feinpulverig. Sie sind an Cd und As nahezu 100 %ig. Wie man sieht, kann reines CdAs 0,667 durch Fällung aus 96–98 %igem Alkohol hergestellt werden. Man kann Präparate aus wässriger Lösung mit As-Zahlen unter 0,67 durch nachfolgende Behandlung des in absolutem Alkohol aufgeschlämmten Arsenids mit Arsenwasserstoff auf einen höheren Arsengehalt bringen. So gab Präparat Nr. 13, das durch halbstündiges Einleiten von Arsenwasserstoff aus wässriger Lösung mit Cd : As = 1 : 0,510 ausgefallen war, isoliert, gewaschen und in absolutem Alkohol erneut 2 Stunden der Einwirkung von Arsenwasserstoff ausgesetzt das neue Verhältnis Cd : As = 1 : 0,722 in Übereinstimmung mit dem direkt aus wasserfreiem Alkohol hergestellten Präparats. Umgekehrt konnte an Präparaten aus alkoholischer Lösung durch Eintragen in Wasser der Vorgang der hydrolytischen Spaltung experimentell nachgewiesen werden. So ergab Präparat Nr. 22 (Cd : As = 1 : 0,668) nach einstündigem Kochen mit wässriger Cadmiumacetat (6 g Cadmiumacetat in 300 ccm Wasser in Analogie zu den Fällungsversuchen aus wässriger Lösung nunmehr das neue Verhältnis Cd : As = 1 : 0,620. Gleichzeitig wurde in der dem Rückflußkühler abschließenden ammoniakalischen Silbernitratlösung eine starke durch den entweichenden Arsenwasserstoff bedingte Silberabscheidung beobachtet. In einem zweiten Versuch konnte der Eintritt der Hydrolyse schon bei Zimmertemperatur nachgewiesen werden. Das aus Alkohol gefällte Arsenid mit Cd : As = 1 : 0,685 (67,55 % Cd, 30,86 % As, 98,41 % Cd + As) ergab nach mehrstündigem Stehen unter verdünnter Cadmiumacetatlösung 69,22 % Cd, 30,07 % As, 99,29 % Cd + As, Cd : As = 1 : 0,650, während in der Vorlage wieder Ag ausgeschieden war. Die Hydrolyse gelingt mit reinem Wasser ebenso gut wie mit verdünnter Cadmiumacetatlösung; bei der Herstellung der Präparate aus neutraler wässriger Lösung wird sie durch die bei der Reaktion auftretende freie Essigsäure vermutlich noch etwas gefördert. Die hydrolytische Spaltung erreicht jedoch nach kurzer Zeit einen Endzustand; es ist also völlig ausgeschlossen, Cd_3As_2 durch Wasser auch nur zur Hälfte zu hydrolysieren. Der Nachweis der wenn auch ziemlich geringen nachträglichen hydrolytischen Spaltung der aus Alkohol hergestellten Arsenide durch Wasser erklärt eindeutig, daß bei der Fällung aus wässriger Lösung nicht $CdAs_{0,667}$ erhalten wird, sondern stets Präparate mit As-Zahlen unter C0,667. Die As-Zahlen über 0,667 in Alkohol finden ihre Erklärung in dem katalytischen Zerfall von Arsenwasserstoff an Cadmiumarsenid in Alkohol .

Den exakten Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme bringt der nachfolgende Versuch, bei dem einerseits die Menge des katalytisch entstandenen elementaren As bestimmt wurde, andererseits der zugehörige Wasserstoff als Wasser ausgewogen wurde. Der Versuch mußte mit flüssigem Arsenwasserstoff durchgeführt werden, weil der aus AlAs mit Schwefelsäure entwickelte Arsenwasserstoff stets auch Wasserstoff enthält. Die einzelnen Teile der Apparatur wurden zuerst mit reinstem Stickstoff völlig luftfrei gespült. Dann wurde Cadmiumacetat in wasserfreiem Alkohol durch den aus einer Vorlage mit Stickstoff-Einleitung verdampfenden Arsenwasserstoff gefällt. Der überschüssige Arsenwasserstoff in mehreren Waschflaschen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung restlos absorbiert, so daß die letzte Vorlage keinerlei Silber-Ausscheidung zeigte. Das entweichende Gas (Stickstoff u. wenig Wasserstoff) wurde durch verdünnte Schwefelsäure von mitgerissenem Ammoniak restlos befreit, scharf getrocknet und im CuO-Rohr zu Wasser verbrannt, das im gewogenen Chlorcalcium-Rohr aufgefangen wurde. Die Apparatur wurde mit Zink und Schwefelsäure geprüft (angewandt: 0,1580 g Zn, 0,04400 g H_2O, ber. 0,0435 g). Im Hauptversuch wurden 1,9880 g Arsenid mit 66,00 % Cd u. 30,25 % As gefällt. Aus dem Verhältnis Cd : As = 1 : 0,687 ergibt sich gegenüber der As-Zahl 0,667 ein Mehr an As, das durch Arsenwasserstoff-Zerfall entstanden ist. Für die aequivalente Wasserstoff-Menge berechnen sich 6,6 mg H_2O; gefunden wurden 7,0 mg. Die Übereinstimmung zwischen der Menge des elementar abgeschiedenen As und der Menge H_2 beweist, daß dieses As tatsächlich nach $2AsH_3 = 2As + 3H_2$ entstanden ist.

2. EINWIRKUNG VON SALZSÄURE

A. Bruckl (l. c.) gibt an, daß das gefällte Cd_3As_2 in Säuren leicht und vollständig löslich ist unter Bildung von $CdCl_2$ u. AsH_3. Wir waren daher sehr erstaunt, als die von uns isolierten und im Vacuumexsiccator getrockneten Cadmiumarsenid-Präparate in Salzsäure verschiedener Konzentration ohne Ausnahme nur unvollständig löslich waren. Auch bei Verwendung starker Salzsäure und bei längerem Kochen verblieb stets ein nicht unerhebliches braun er Rückstand, der in der Hauptsache aus As bestand und nur noch sehr wenig Cd enthielt. Diese Abweichung unserer Beobachtungen von der Angabe von Bruckl fand durch weitere Versuche eine recht interessante und überraschende Aufklärung: in Salzsäure leicht und vollständig löslich ist nur frisch gefälltes, nicht gealtertes Cadmiumarsenid, wie es von Bruckl untersucht und analysiert wurde. Dagegen verliert ein solches Cadmiumarsenid durch etwa eintägige Alterung — trocken oder unter der Fällungsflüssigkeit — die Eigenschaft der rückstandlosen Auflösbarkeit in Salzsäure. Bei einem gealterten Präparat geht mit Salzsäure das gesamte Cd als $CdCl_2$ in Lösung, jedoch auf 1 Cd nur $^1/_2$ As als AsH_3; als Rückstand bleibt bei einem Arsenid der Zusammensetzung CdAs elementares durch sehr wenig Cd verunreinigtes As und zwar der Menge nach (X—0,5) As auf 1 Cd. Die Auflösungsgleichung muß daher lauten:

$$Cd_3As_2 + 6HCl = 3CdCl_2 + 1{,}5AsH_3 + 0{,}5As + 1{,}5H.$$

Die Zersetzung verläuft unabhängig von der As-Zahl stets so, daß auf ein gelöstes Cd $^1/_2$ Mol AsH_3 entweicht. Die Menge des zurückbleibenden Arsens ist dagegen abhängig von der As-Zahl des Präparats. Präparate mit einer As-Zahl 0,667 lösen sich auch schon frisch und feucht unter Abscheidung von As.

$$\text{z. B. } 3CdAs_{0,72} + 6HCl = 3CdCl_2 + 2AsH_3 + 0{,}16As.$$

Dies ist selbstverständlich, wenn man annimmt, daß das über 0,6667 As auf 1 Cd hinausgehende As nur mechanisch zugemischt ist; die Richtigkeit dieser Annahme ist keineswegs erwiesen.

Es können ebensogut homogene CdAs-Legierungen vorliegen; nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von R. Scholder u. J. Krebs ist dieser Fall für die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Ni-Salze sicher gestellt.

Die nachfolgenden, in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche zeigen, daß bei gealterten Präparaten verschiedener As-Zahlen stets Cd gelöst: AsH_3 = 1 : 0,5 ist d. h., daß ein Präparat Cd As als säurelösliches Cd_2As + überschüssiges Arsen reagiert. Letzteres bleibt zurück, während Cd_2As nach $CdCl_2 + 4HCl = 2CdCl_2 + AsH_3 + {}^1/_2H_2$ in Lösung geht; zum Vergleich ist an einigen frischen Präparaten gezeigt, daß sie in HCl völlig löslich sind bzw. bei einer As-Zahl 0,667 auf 1 Cd 0,667 AsH_3 liefern neben wenig elementarem As. Bei dem Versuche wurde zumeist eine abgewogene Menge Arsenid mit 50—111 ccm Salzsäure aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. konz. Säure im gereinigten Stickstoff-Strom erst in der Kälte und später siedend (mehrere Stunden) zersetzt. Der aufgesetzte Kühler war durch eine mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung für die AsH_3-Absorption beschickter Vorlage verschlossen. Nach Beendigung der Zersetzung wurde der entwickelte

AsH_3 gemäß $AsH_3 + 8AgNO_3 + 4H_2O = 8Ag + H_3AsO_4 + 8HNO_3$ aus der abgeschiedenen Ag-Menge oder direkt als Mg_2AsO_7 bestimmt. Dabei wurde die ammoniakalische Silbernitrat-Lösung stets noch einige Zeit gekocht zur völligen Zersetzung von evtl. gebildeten Ag_3As. Ferner wurde der Rückstand nach Gesamtmenge und prozentualer Zusammensetzung bestimmt und endlich auch noch das gelöste Cadmium im Filtrat.

Tabelle 3.

Nr.	Präparat % Cd % As Cd : As	Einwaage g	g Cd i. Lösg.	g As als AsH_3 entweichen	Cd gelöst: AsH_3	Rückstand insges. mg	davon mg As
1	71,03 28.06 1 : 0,5920	0,4233	0,3052	0,0996	1 : 0,490	19,8	16,8
2a	70,16 29,33 1 : 0,627	frisch	0,1186	0,0490	1 : 0,620	2,0	—
2b	70,16 29,33 1 : 0,627	0,4830	0,3269	0,1107	1 : 0,500	40,1	33,0
3a	68,22 30,53 1 : 0,672	frisch	1,060	0,4280	1 : 0,625	34,20	30,7

Nr.	Präparat % Cd : % As Cd : As	Einwaage g	g Cd i. Lösg.	g As als AsH_3 entweichen	Cd gelöst: AsH_3	Rückstand insges. mg	davon mg As
3	68,22 : 30,53 1 : 0,672	0,5771	0,3904	0,1236	1 : 0,472	63,1	50,2
4a	65,03 : 31,31 1 : 0,7220	frisch	0,5097	0,2230	1 : 0,660	20,0	20,0
$4b_1$	65,03 : 31,31 1 : 0,7220	0,700	0,3894	0,1275	1 : 0,490	—	—
$4b_2$	65,03 : 31,31 1 : 0,7220	0,8450	0,4421	0,1435	1 : 0,490	—	—
5	63,73 : 27,68 1 : 0,651	1,1902	0,7648	0,2661	1 : 0,520	64,4	56,2
6	65,15 : 31,41 1 : 0,723	1,6687	1,0520	0,349	1 : 0,500	172,0	160,0

Sämtliche Cadiumarsenid-Präparate waren, wie stets besonders festgestellt wurde, unmittelbar nach der Fällung in Salzsäure leicht und vollkommen löslich gemäß $Cd_3As_2 + 6HCl = 3CdCl_2 + 2AsH_3$. Beispiele hierfür bieten Nr. 2a u. Nr. 4a mit dem Präparat $CdAs_{0,75}$, das sich als $CdAs_{0,67} + As$ löst. Nr. 3a ist ein Präparat beginnender Alterung. Diese Präparate wurden feucht ohne Einwage zugesetzt, alle übrigen haben ihren Endzustand erreicht (vergl. $4b_1$ 24 Std., $4b_2$ 72 Std. alt). Die Zersetzung kann ebenso gut mit verdünnter Schwefelsäure durchgeführt werden. Ganz gelegentlich bekommt man bei dem Verhältnis Cd gelöst: AsH_3 auch Verhältniszahlen zwischen 0,42 u. 0,47 statt wie meist 0,50. Der trockene unlösliche Rückstand der gealterten Arsenide enthält außer As 0—3 % Cd und etwas Wasser. Gelegentlich wurde ein As-Gehalt von über 99 % gefunden.

Nach der oben angeführten Auflösungsgleichung von Cd_2As in Salzsäure entsteht dabei auf 2 Cd $^1/_2$ H_2.

Tatsächlich läßt sich die Bildung von H_2 einwandfrei nachweisen; jedoch lagen die Werte der quantitativen Bestimmungen stets so weit unter dem errechneten Wert, daß es notwendig erschien zunächst einmal sicherzustellen, daß der gebildete Arsenwasserstoff der Formel AsH_3 entspricht und daß der Rückstand bei der Auflösung tatsächlich elementares As und nicht etwa ein niederes Arsenhydrid AsH [1]) oder das von L. Moser u. A. Bruckl [2]) beschriebene Tetraarsendihydrid As_4H_2 ist. Der entwickelte AsH_3 wurde thermisch zerlegt und das Verhältnis As : H bestimmt. Es wurde in 3 Versuchen zu 2,98, 2,96 und 2,97 gefunden. Von dem rotbraunen As-Rückstand wurde der Reduktionswert gegenüber ammoniakalischer Silbernitratlösung ermittelt. Auf 1 As wurde 5,08 reduziertes Ag gefunden, für AsH hätte man 6,0 finden müssen. Außerdem gelang es nicht aus dem Rückstand thermisch im Stickstoff-Strom Wasserstoff abzuspalten. So scheint es sichergestellt, daß dieser Rückstand kein festes Arsenhydrid ist. Der bei der Säurezersetzung unter CO_2 experimentell im Eudiometer nach

[1]) Vergl. H. Reckleben u. J. Scheiber, Z. anorg. u. allgem. Chem. 70 (1911) 255.

[2]) Monatsh. f. Chemie 45 (1924) 25.

der Absorption von AsH_3 aufgefangene Wasserstoff betrug bei den Versuchen Nr. 4—7 ccm H_2 (red.); das ist noch nicht einmal die Hälfte der theoretischen Menge (z. B. bei Nr. $4b_2$ gef.: 7,6; ber. 18,4). Eine sichere Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

Aus den Zersetzungsversuchen an denselben Cadmiumarseniden frisch und gealtert (mindestens 24 Stunden) ergibt sich, daß die ursprüngliche Fällung von Cd_3As_2 (aus Wasser schwach hydrolysiert, As $<$ 0,67; aus absol. Alkohol arseniert As $>$ 0,67) eine zeitliche Veränderung erleidet und offenbar in Cd_2As—As zerfällt nach $2Cd_3As_2 = 3Cd_2As + As$. Eine Trennung des durch Zerfall entstandenen Cd_2As von As könnte höchstens thermisch gelingen. Die von uns durchgeführten thermischen Versuche sprechen nicht sehr dafür. Der Nachweis der Existenz des bisher nicht beschriebenen Arsenids Cd_2As wird daher indirekt geführt: Salzsäure zerlegt das gebildete „Gemenge" im Verhältnis $CdCl_2 : AsH_3 = 2:1$; Rückstand, wie nach dem angenommenen zeitlichen Zerfall des frischen Arsenids Cd_3As_2 zu erwarten, elementares Arsen.

Schließlich muß noch ein eigentümliches Ergebnis zweier Zersetzungsversuche erwähnt werden. Präparat Nr. 7 (Tab. 1) mit Cd : As = 1 : 0,505 blieb nach der Ausfällung 48 Stunden unter der Lösung. Beim Kochen mit Salzsäure wurde Cd gelöst : $AsH_3 = 1:0{,}208$ bzw. 0,210 gefunden. Das würde besagen, daß das Präparat bei der Alterung unter Wasser in Cd_5As und As zerfallen wäre. Die frische Lösung löste sich in Salzsäure ohne Rückstand bei geringer Erwärmung. Eine andere Fällung blieb 72 Stunden unter der Lösung und ergab dann getrocknet 68,41 % Cd, 29,43 % As, Cd : As = 1 : 0,645. Bei der Auflösung des gealterten feuchten Niederschlags in Säure wurde wiederum genau Cd_5As gelöst (gefunden Cd : As = 1 : 0,208). Danach scheint Cd_3As_2 unter besonderen Umständen nicht in Cd_2As + As zu zerfallen. Das zurückbleibende As enthält allerdings noch erhebliche Mengen Cd.

3. EINWIRKUNG VON ESSIGSÄURE.

Aus gealterten Cadmiumarsenid-Präparaten mit höheren As-Zahlen (aus Alkohol gefällt) löst verdünnte Essigsäure (150 ccm Wasser, 15 ccm Eisessig) nur Cd heraus und zwar ohne jede Entwicklung von AsH_3. So ergab ein Präparat mit Cd : 0,759 nach $5\,^1/_2$ stündigen Kochen einen Rückstand mit dem Verhältnis Cd : As = 1 : 3,402, nach weiteren 12 stündigen Kochen war der Rückstand reines Arsen (99,9 % As). Bei einem zweiten Versuch mit einem Präparat Cd : As = 1 : 0,815 wurde für den Rückstand nach 5 stündigem Kochen Cd : As = 1 : 2,55 gefunden; AsH_3 war auch nicht einmal in Spuren nachweisbar. Ein dritter Rückstand enthielt nach 14-stündigem Kochen 95,7 % As, während das 4 Tage alte Ausgangspräparat 64,68 % Cd u. 33,12 % As (Cd : As = 1 : 0,786) enthielt. Dasselbe Präparat ergab 4 Stunden nach seiner Fällung mit der stets verwendeten Essigsäure 6, 8, 14 Stunden gekocht einen Rückstand mit Cd : As = 1 : 1,08, 1,90, 1,94 unter gleich-

zeitiger kräftiger Arsenwasserstoff-Entwicklung, sehr im Unterschied von dem gealterten Präparat. Die As-Zahl des Rückstandes steigt gegenüber dem gealterten Präparat verhältnismäßig langsam an.

4. THERMISCHE VERSUUCHE.

Nach dem Zustandsdiagramm von Zemczuzuy [3]) kristallisieren aus Cd — As — Schmelzen nur die beiden Verbindungen Cd_3As_2 und $CdAs_2$. Einige unserer aus Lösung gefällten Arsenide wurden einige Stunden bei 500—530° im trockenen Wasserstoff-Strom im Porzellanschiffchen erhitzt. Dabei zeigte sich deutlich gegeneinander abgesetzte Kristallisation, so bei den Präparat 7 ein grauschwarzer Schiffchenrückstand ,dann eine Zone feiner grauer Nadeln, dann derbe Nadeln und endlich im kälteren Teil des Rohres abgeplattete Kugeln. Die Analyse ergab:

	% Cd	% As	Cd : As
Ursprüngliches Präparat:	72,30	24,56	1 : 0,505
Rückstand	69,33	30,40	1 : 0,660
feine Nadeln	67,28	30,38	1 : 0,671
derbe Nadeln	68,54	30,38	1 : 0,666
Kugeln	100,00	—	—

Das Ausgangsmaterial liefert also einerseits reines Cd, andererseits im Schiffchen und davor i nForm wohlgebildeter Kristalle reines Cd_3As_2. Dieses reine, thermisch hergestellte Cd_3As_2 löst sich in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen ohne Rückstand klar zu $CdCl_2$ und AsH_3.

Das bisher nicht beschriebene Arsenid CdAs wurde mehrfach durch Erhitzen von Arseniden mit einer As-Zahl über 0,70 in Form charakteristischer derber, polyedrischer Kristalle in allerdings geringen Ausbeute erhalten und zwar am Rohr in ziemlicher Entfernung vom Schiffchen sitzend. Zwischen diesen derben Kristallen und dem noch einen Rückstand enthaltenden Schiffchen befand sich ein dünner, metallischer Spiegel (V. A.).

Diese groben Kristalle wurden noch mehrmals erhalten und lieferten bei der Analyse stets Cd : As = 1 : 1, so daß an der Existenz von CdAs nicht gezweifelt werden kann.

Tabelle 4.

Versuchs-Nr.	Präparat	% Cd	% As	Cd : As
	Präparat	65,03	31,31	1 : 0,722
1)	Schiffchenrückstand	68,60	30,48	1 : 0,676
	Spiegel	60,50	38,65	1 : 0,954
	Derbe Kristalle	59,71	39,87	1 : 1,00
2)	Derbe Kristalle	59,42	39,68	1 : 1,0
3)	Präparat	64,83	33,57	1 : 0,775
	Derbe Kristalle	58,93	39,35	1 : 1,002
4)	Derbe Kristalle	59,45	40,16	1 : 1,01
5)	Präparat	64,34	33,72	1 : 0,787
	Rückstand	68,91	30,00	1 : 0,653
	Derbe Kristalle	60,10	39,50	1 : 0,985

[3]) Zemczuzuy, Z. f. Metallographie 4 (1913) 228.

Als definierte Arsenide bekamen wir so Cd_3As_2 als Schiffchenrückstand bzw. in Form von schönen Kristallnadeln; die nur aus Arseniden mit hoher As-Zahl darstellaren derben würfeligen Kristalle wurden aus diesem bei der angegebenen Temperatur stets erhalten; es ist CdAs. Auch dieses CdAs löst sich in heißer 12 %iger Salzsäure und zwar nach

$$3CdAs + 6HCl = 3CdCl_2 + 2AsH_3 + As$$

(gefunden Cd in Lösung: As als AsH_3 = 1 : 0,652; gleichzeitig bleibt ein entsprechender As-Rückstand).

5. ZUSAMMENFASSUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE.

Bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse geht man am besten von den thermischen Versuchen aus. Beim Erhitzen von gefälltem Cadmiumarsenid verschiedener Zusammensetzung auf Temperaturen von 500—530° erhält man normales Cd_3As_2 in schönen grauen Kristallnadeln, entsprechend den Angaben der Literatur, nach der aus Cd — As bei erhöhter Temperatur dieses Arsenid gewonnen werden kann. Außerdem wurde bei diesen Versuchen ein neues, bisher nicht beschriebenes Arsenid von der Zusammensetzung CdAs aufgefunden, das dem bekannten Weißnickelerz NiAs entspricht. Man erhält es beim Erhitzen einer Arsenidfällung mit As $>$ 0,70 in geringer Ausbeute neben viel Cd_3As_2 in Form von kleinen, silberglänzenden, würflichen Kristallen. Beide thermisch dargestellten Arsenide verhalten sich Salzsäure gegenüber völlig normal; Cd_3As_2 löst sich darin restlos zu $CdCl_2$ und AsH_3, bei CdAs bleibt ein entsprechender Rückstand von elementarem Arsen.

Wesentlich anders verhält sich aus Cadmium-Lösung mit Arsenwasserstoff gefälltes Arsenid bei der Einwirkung von Salzsäure. Zunächst ist es notwendig die Zusammensetzung dieser Niederschläge aus den verschiedenen Lösungen kurz zu betrachten.

Aus wässriger $CdCl_2$-Lösung fällt Arsenwasserstoff kein Arsenid, da umgekehrt Cadmiumarsenid in Salzsäure sich löst. Dagegen wird Arsenid aus wässriger Cadmiumacetatlösung gefällt, wenn auch nicht quantitativ. Quantitativ ist die Fällung des Cadmiums nur in wässrig-ammoniakalischer und alkoholischer Lösung.

Der aus wässriger Lösung gefällte dunkel gefärbte Arsenidniederschlag zeigt wechselnde Zusammensetzung zwischen $CdAs_{0,50}$ und $CdAs_{0,667}$. Das Auftreten von Verhältniszahlen unter $CdAs_{0,667}$ kann dadurch erklärt werden, daß der primäre Niederschlag von Cd_3As_2 schon durch Wasser zu einem geringen Teil hydrolytisch gespalten wird unter Bildung von CdO und AsH_3. Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte experimentell bestätigt werden. Aus verdünnter ammoniakalischer Lösung liefert die Fällung ähnliche Ergebnisse wie aus wässriger Lösung. Dagegen tritt in konzentriertem Ammoniak offenbar nachträglich keine partielle Hydrolyse mehr ein; man könnte also aus derartigen Lösungen durch Fällung reines Cd_3As_2 bekommen. Indes findet man hier — wenigstens bei längerer Versuchsdauer —

stets As-Verhältniszahlen, die etwas über 0,667 liegen. Es konnte experimentell gezeigt werden, daß dieses Mehr an As durch einen katalytischen Zerfall von AsH_3 an Cadmiumarsenid unter Abscheidung von Arsen bedingt ist. Ob dieses As nur zugemischt oder mit Cd_3As_2 legiert ist, kann nicht entschieden werden. Reines Cadmiumarsenid Cd_3As_2 erhält man dagegen bei der Fällung einer Lösung von Cadmiumacetat in gewöhnlichen, 96 %igem Alkohol. Hier tritt keine Hydrolyse ein und auch keine AsH_3-Zersetzung — jedenfalls nicht in irgend einem bemerkbarem Umfang. Nimmt man dagegen absoluten Alkohol als Lösungsmittel für das wasserhaltige Cadmiumacetat, so zeigen sämtliche Fällungen As-Zahlen, die — allerdings wenig — größer sind als CdAs 0,667 bedingt durch AsH_3-Zerfall. Dieser Effekt wird sehr stark, wenn unter völligem Ausschluß von Wasser gearbeitet wird. Die Niederschläge ergeben CCdAs $_{0,76-0,82}$.

Tatsächlich läßt sich also reines Cd_3As_2 durch Fällung nur aus 96 %igem Alkohol herstellen.

Das Verhalten dieses aus Lösung gefälltem Cadmiumarsenids gegen Säuren unterscheidet sich scharf von dem des thermisch hergestellten. Es ist abhängig von dem Alter des Präparats. Kurz nach der Fällung lösen sich die Niederschläge in Salzsäure normal und vollständig, sofern die As-Zahl 0,667 nicht überschreitet, unter AsH_3-Entwicklung. Dagegen ergibt die Säureauflösung der gealterten Präparate, daß beim Altern ein Zerfall in Cd_2As und As stattfindet. Damit wurde auf indirektem Wege die Existenz des bisher nicht beschriebenen Arsenids Cd_2As nachgewiesen. Es ergibt sich somit die bemerkenswerte Tatsache, daß zwei Modofikationen von Cd_3AS_2 existieren; nämlich eine stabile, thermisch dargestellte Form und ein instabiles durch Fällung mit Arsenwasserstoff darstellbares Cd_3As_2, das in kurzer Zeit einen Selbstzerfall in Cd_2As und As erleidet.

Ein derartiges Verhalten findet eine gewisse Analogie in der bekannten Erscheinung, daß frisch gefälltes NiS unmittelbar nach der Fällung in verdünnter Salzsäure reichlich löslich ist, sich aber im Verlauf von Minuten in eine in Salzsäure praktisch unlösliche Modifikation umwandelt.

Die Bindung des As an das Cd muß also im thermisch hergestellten Arsenid anders sein als im gefälltem Cd_3As_2.

Die neu nachgewiesenen Arsenide CdAs und Cd_2As (letzteres nur indirekt) finden sich nicht als definierte Verbindungen im Schmelzdiagramm von Cd -As. Von Cd_2As kann angenommen werden, daß es bei höherer Temperatur instabil ist. Dagegen ist auffallend, daß das thermisch dargestellte CdAs ebenfalls nicht als ausgezeichneter Punkt (Maximum im Schmelzdiagramm) auftritt. Allerdings liegt der Schmelzpunkt von Cd_3As_2 bei 721°, von $CdAs_2$ bei 621°, während das Eutektikum zwischen beiden Arseniden bei 610° schmilzt. Bei der thermischen Herstellung von CdAs wurde dagegen die Temperatur von 530° nicht überschritten.

II. ÜBER DIE ZERSETZUNG DES SILBERTHIOSULFATS.

EINLEITUNG:

ALLGEMEINE ÜBERSICHT ÜBER METALLTHIOSULFATE.

Die Salze der im freien Zustande instabilen Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ zeigen hinsichtlich ihrer Beständigkeit und ihrer sowohl in wässriger als auch in festem Zustande bei gewöhnlicher und höherer Temperatur sich bildenden Zersetzungsprodukte sehr verschiedenes Verhalten. Untersucht man die Metallthiosulfate in der Reihenfolge, wie sie das periodische System verzeichnet, nach obigen Gesichtspunkten, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Alkalithiosulfate stellen die weitaus beständigsten Vertreter der Körperklasse dar. Das Natriumthiosulfat findet ja ausgedehnte Verwendung. Erst bei höherer Temperatur erleiden sie Zerfall, wofür als Beispiel die Disproportionierung von $Na_2S_2O_3$ nach:

$$4Na_2S_2O_3 \longrightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

angeführt sei.

Verhältnismäßig stabil sind auch die Erdalkalithiosulfate, wie z. B. das in wässriger Lösung und im festen Zustande beständige $SrS_2O_3 . 5H_2O$, das sich ohne Zersetzung durch Entwässerung in das Monohydrat überführen läßt. Die Totalentwässerung dagegen hat Zerfall unter Bildung von SrS, $SrSO_3$,$SrSO_4$, S, H_2O und SO_2 zur Folge. Das ebenfalls verhältnismäßig beständige $BaS_2O_3 . H_2O$ läßt sich ohne Zersetzung entwässern. Das hydratwasserhaltige Salz gibt beim Erhitzen unter Luftabschluß H_2O, H_2S und ein Gemenge von $BaSO_4$ und $BaSO_3$ (C. Pape, Pogg. Ann. 12 [1864] 410). Bei 220° zerfällt das wasserfreie Salz nach: $6BaS_2O_3 = 3BaSO_4 2BaSO_3 + BaS + OS$ (C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 56 [1842] 300).

Die Erdalkalithiosulfate werden zweckmäßig durch Doppelumsetzung der Nitrate z. B. mit $Na_2S_2O_3$ dargestellt, wobei man durch Zugabe von Alkohol die Löslichkeit herabsetzt. Die nun folgenden Schwermetallthiosulfate sind mit Ausnahme des überraschend beständigen und schwerlöslichen PbS_2O_3 sämtlich leicht löslich in wässriger Lösung und im festen Zustande instabil.

Cu-2-Salze geben mit $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Entfärbung infolge Reduktion die Cu-1-Verbindungen. Dagegen ist $Cu_2S_2O_3$ — allerdings nicht im isolierten Zustande — bekannt; man bekommt es aus Cu_2O und einem Überschuß von $Na_2S_2O_3$, das den $Cu_2S_2O_3$-Komplex in Lösung hält. Unter gewöhnlichen Bedingungen erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von Cu_2S.

Silberthiosulfat ist Gegenstand einer Sonderbetrachtung, die an die allgemeine Übersicht anschließt.

Die Thiosulfate der Elemente der 2. Nebengruppe Zn, Cd und Hg sind sehr instabil.

Durch Umsetzung von BaS_2O_3 mit $ZnSO_4$ erhält man nach mehrtägiger Einwirkung ein öliges Produkt, das durch Trocknung im Vacuum im festen Zustande erhalten werden kann. Dieses ZnS_2O_3 zerfließt sofort an der Luft und erleidet Spaltung in ZnS und Trithionat. $CdS_2O_3 . H_2O$ aus BaS_2O_3 und $CdSO_4$ durch Verreiben gewonnen, fällt zunächst ebenfalls als ölige Flüssigkeit an, die zu Kristallen erstarrt. Diese zersetzen sich sehr bald unter Entwicklung von SO_2 und Bildung von CdS und $CdSO_4$. Bei Versuchen im wässrigen Medium erhält man stets aus Cd-Salzen und $Na_2S_2O_3$ Doppelsalze.

Hg-1- und Hg-2-Thiosulfate sind nicht isolierbar, sondern bilden mit $Na_2S_2O_3$ Komplexe, die sehr leicht zu HgS und Na-Trithionat zerfallen. Thiosulfate des Al und des sich analytisch gleich verhaltenden Cr sind nicht bekannt. Die Sulfide dieser Elemente, die ja als Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Al- und Cr-Salzen auf $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ entstehen können, werden sofort weiter zu den Hydroxyden hydrolysiert.

Von den Elementen der 4. Gruppe bildet Pb durch Umsatz von $Pb(NO_3)_2$ mit $Na_2S_2O_3$ schwerlösliches, auch im festen Zustande durchaus beständiges $Pb_2S_2O_3$, das sich erst nach längerem Kochen unter Bildung von PbS zersetzt. Über 100° erleidet PbS_2O_3 Zerfall in S, SO_2, PbS, und $PbSO_4$.

Zinnthiosulfat ist nicht faßbar, da Sn-Salze mit $Na_2S_2O_3$ sofort SnS geben.

Analog verhalten sich die Vertreter der 5. Gruppe des periodischen Systems: As, Sb, Bi. Es ist erklärlich, daß aus salzsaurer Lösung bei Einwirkung von Al- und Sb-Verbindungen auf $Na_2S_2O_3$ immer sofort die Sulfide fallen. Ebenso verhält sich Bi, das schon aus neutraler Lösung Sulfid gibt.

Verreibt man BaS_2O_3 mit einer konz. Lösung von $MnSO_4$, so erhält man das instabile $MnS_2O_3 . 5H_2O$, das sehr schnell MnS abspaltet.

Thiosulfate der 8. Gruppe sind von $Fe(FeS_2O_3 . 5H_2O)$,$Co(CoS_2O_3 . 6H_2O)$ und $Ni(NiS_2O_3 . 6H_2O)$ bekannt.

Eisenthiosulfat wird aus BaS_2O_3 und $FeSO_4$ dargestellt. Eine neutrale Lösung dieses Salzes ist bis 70° beständig: Die kleinen grünen Kristalle oxydieren sich an der Luft unter Bräunung. Strontiumthiosulfat liefert mit Ni-Sulfat nach dem Eindunsten des grün gefärbten Filtrates über konz. H_2SO_4 grün gefärbte Kristalle von der Zusammensetzung $NiS_2O_3 . 6H_2O$, die beim Erhitzen auf 100° in NiS, SO_2 und S zerfallen.

$CoS_2O_3 . 6H_2O$ gleicht in seiner Darstellung und chemischen Verhalten vollkommen den $NiS_2O_3 . 6H_2O$.

Zusammenassung:

1) Die Thiosulfate der 2-wertigen Schwermetalle Zn, Cd, Fe, Co, Ni und Mn sind dargestellt. Sie sind sämtlich durch leichte Löslichkeit und durch ihre Zersetzung unter Sulfidbildung gekennzeichnet.

2) As, Sb, Bi und Sn geben keine Thiosulfate, sondern sofort Sulfide. Al und Cr verhalten sich ähnlich, wobei jedoch ihre Sulfide sofort zu den Hydroxyden weiter hydrolysiert werden.

3) Quecksilber- und Kupfer-Thiosulfate sind nur bei gleichzeitiger Komplexbildung mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ als Doppelthiosulfate erhältlich, während die freien Salze sofort unter Sulfidabscheidung zerfallen. Blei- und Silber-Thiosulfate sind die einzigen schwerlöslichen Schwermetallthiosulfate. Während PbS_2O_3 durch große Beständigkeit sich auszeichnet, ist Silberthiosulfat sehr instabil. Da jedoch der Silberthiosulfatzerfall über deutlich ausgebildete, äußerst auffällige Farbstufen verläuft, die bisher unbekannte Zerfallstücke vermuten lassen, wurde dieses Salz als Beispiel einer Schwermetallthiosulfatzersetzung näher in dieser Arbeit untersucht.

LITERATURANGABEN ÜBER $Ag_2S_2O_3$.

Gibt man zu einer $AgNO_3$-Lösung die entsprechende Menge Natriumthiosulfat, so zerfällt das intermediär entstehende $Ag_2S_2O_3$ sofort unter Abscheidung von schwarzem Ag_2S. Die Darstellung von farblosem $Ag_2S_2O_3$ durch doppelte Umsetzung gelingt also wegen der sofort anschließenden Zersetzung nicht. Diese Zersetzung von $Ag_2S_2O_3$ wurde von J. Bodnar (Z. f. analyt. Chem. 53 (1914) 37 quantitativ untersucht. Sie verläuft nach $Ag_2S_2O_3 \longrightarrow H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$. Bodnar gründete darauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Thiosulfat durch Titration der entstehenden freien H_2SO_4. Dagegen konnten A. Rosenheim und S. Steinhäuser (Z. anorg. Ch. 25 [1900]) 72 durch Eintragen von AgCl in überschüssiges $Na_2S_2O_3$ die definierten Komplex-Verbindungen I. $Na[Ag(S_2O_3)]$ bzw. II. $Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3] \cdot 2H_2O$ als farblose kristallisierte Salze darstellen. Bei Anwendung von $AgNO_3$ an Stelle von AgCl wurden jedoch diese Verbindungen nicht erhalten, vielmehr trat Zersetzung unter Bildung von Ag_2S ein. Verbindung I ist in Wasser fast unlöslich, Verbindung II ist in kaltem Wasser leicht löslich. Beide werden durch heißes Wasser zersetzt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß das ein-fache Ag-Thiosulfat nicht dargestellt werden kann, da es sich sofort zersetzt; es können lediglich die stabileren komplexen Alkali-Ag-Thiosulfate gewonnen werden. Die Endprodukte der Zersetzung des einfachen Theosulfats sind quantitativ (vergl. die nachfolgende Gleichung Ag_2S und H_2SO_4.

Die Zersetzungsgleichung:

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$$

gibt jedoch den wahren Vorgang nur unzureichend wieder. Gibt man zu einer $AgNO_3$-Lösung die berechnete Menge Thiosulfat, so entsteht zunächst tatsächlich ein weißer Niederschlag ,der $Ag_2S_2O_3$ sein muß.

Er ändert sofort seine Farbe von weiß über gelb, gelbrot, braunrot, dunkelbraun nach schwarz. Eine solche Farbenskala ist für die einfache Zersetzungsgleichung nicht denkbar. Da $Ag_2S_2O_3$ weiß und Ag_2S schwarz ist, partielle Zersetzungsprodukte also niemals gelb, gelbrot oder braunrot sein können. Die Isolierung des weißen Niederschlages erscheint hoffnungslos, da selbst bei Temperatur um 0° und geeigneter Verdünnung (z. B. 1/100 Mol $AgNO_3$ in 300 ccm) die Lebensdauer des weißen Ag-Thiosulfat-Niederschlags höchstens 15 Sek. beträgt.

Diese auffallenden Fardbänderungen beim Übergang von Ag_2SO_3 in Wasser in AgS und H_2SO_4 sind schon lange allgemein und werden in jedem Lehrbuch der qualitativen Analyse erwähnt. Sie zeigen an, daß die Reaktion über definierte Zwischenprodukte verläuft. Bisher finden sich darüber jedoch keinerlei Angaben, da es von vornherein aussichtslos erscheinen müßte, derartige Zwischenprodukte bei einer so rasch verlaufenden Zersetzung zu fassen. In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch unternommen, eine Klärung der bei der $Ag_2S_2O_3$-Zersetzung auftretenden Zwischenprodukte und des gesamten Verlaufs der Reaktion auf experimenteller Grundlage zu geben.

EXPERIMENTELLER TEIL:

Qualitative Beobachtung: Die Zersetzung des weißen, primären Ag-Thiosulfats ist wesentlich vom Molverhältnis $AgNO_3$ zu $Na_2S_2O_3$ abhängig. Nimmt man auf $2AgNO_3$ etwas mehr als 1 Mol $Na_2S_2O_3$, aber keinesfalls soviel, daß komplexes Na-Ag-Thiosulfat (also eine Lösung) sich bilden kann, so erfolgt die Zersetzung rascher, als wenn auf 2Ag genau 1 Mol $Ag_2S_2O_3$ genommen wird. Günstig ist ein kleiner Ag-Überschuß (etwa 10 %), ohne daß das Gesamtbild der Zersetzung gegenüber des genauen Verhältnisses $2Ag : 1Na_2S_2O_3$ (also reinem $Ag_2S_2O_3$) wesentlich geändert wurde. Dagegen verläuft die Farbänderung wesentlich anders, wenn man mit starkem Ag-Überschuß (in konzentrierter Lösung) arbeitet, etwa 20 Mol $AgNO_3$ auf 1 Mol Thiosulfat. Dabei geht der Niederschlag sehr schnell über hellbraun in dunkelbraun über, wird aber überhaupt nicht schwarz. Der Reaktionsverlauf zeigt auch gewisse Unterschiede in Abhängigkeit von der Verdünnung, die später noch näher erörtert werden. Auch für diese Zersetzungsreaktion gilt wie allgemein für chemische Reaktionen, daß die Geschwindigkeit stark temperaturabhängig ist. Man arbeitet also zweckmäßig mit gekühlter Lösung, um so die Reaktion tunlichst zu verlangsamen.

Sehr eigentümlich und bemerkenswert ist die Beeinflussung der Reaktion durch Zusatz von Alkalisulfit. Bei einer Untersuchung über Hyposulfit beobachteten R. Scholder u. G. Denk, daß eine total zersetzte Hyposulfitlösung mit $AgNO_3$ einen leuchtend roten Niederschlag gab. Eine solche nach $2Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaHSO_3$ zersetzte Hyposulfitlösung enthält also auch 1 Mol Thiosulfat 2 Mol Sulfit bzw. Bisulfit. An sich sollte man annehmen, daß eine Thiosulfat-Sulfit-Lösung mit $AgNO_3$ lediglich $Ag_2S_2O_3$ (also $Ag_2S + H_2SO_4$) und

weißes Ag_2SO_3 gibt. Der einigermaßen ziemlich beständige Niederschlag verrät jedoch, daß hier offenbar eine andere Reaktion eintritt und daß durch Zersetzung von $Ag_2S_2O_3$ zu schwarzem Ag_2S bei Gegenwart von Sulfit nicht oder wenigstens sehr viel langsamer eintritt. Diese Beobachtung führte zum Ausgangspunkt der experimentellen Untersuchung, da der Sulfitzusatz die Möglichkeit gab, evtl. in dem roten Körper ein Zwischenprodukt des Thiosulfats abzufangen, wobei allerdings das Sulfit selbst an dem Aufbau der Verbindung beteiligt sein mußte, ohne jedoch selbst eine Zersetzung zu erleiden. Denn Ag_2SO_3 ist bei gewöhnlicher Temperatur ein in Wasser schwerlösliches, weißes, beständiges Silbersalz, das erst bei längerem Kochen eine Umsetzung $Ag_2SO_3 + H_2O = 2Ag + H_2SO_4$ erleidet. Übrigens beobachtete schon Bodnar (l. c.), daß bei Sulfitzusatz die Zersetzung von $Ag_2S_2O_3$ viel langsamer verläuft und erst nach einigen Stunden quantitativ ist.

Auf Grund dieser wichtigen Beobachtung über die Beeinflussung der Ag-Thiosulfat-Zersetzung wurde die 1. quantitative Versuchsreihe bei Gegenwart von Sulfit durchgeführt.

1. QUANTITATIVER VERLAUF DER SILBERTHIOSULFAT-ZERSETZUNG BEI GEGENWART VON SULFIT.

Der Fortschritt der Thiosulfat-Zersetzung kann durch Titration der freiwerdenden Schwefelsäure ($Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$) quantitativ verfolgt werden. Auf diesem Prinzip beruht die Durchführung des nachfolgenden Versuchs.

Natriumthiosulfat zu Sulfit wurde im Mol-Verhältnis 1 : 2 angewandt, also nach der Gleichung:

$$6AgNO_3 + Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_3 = Ag_2S_2O_3 + 2Ag_2SO_3 6NaNO_3$$

Dabei wurde bei $AgNO_3$ mit einem Überschuß von 10 % gearbeitet, so daß also nach der Ausfällung die überstehende Lösung kein Sulfit und kein Thiosulat enthält, wohl aber etwas Silbernitrat. Auf Grund der Gleichung wurden verwendet:

6/600 Mol $AgNO_3$ (10 % Überschuß)	= 1,87 g
1/600 Mol $Na_2S_2O_3 : 5H_2O$	= 0,414 g
2/600 Mol $Na_2SO_3 : 7H_2O$	= 0,841 g

Da jedoch das verwendete $Na_2So_3 \cdot 7H_2O$ pro Analyse Merck durch SO_2-Bestimmung als nur 91%ig sich herausstellte, wurden statt 0,841 g 0,917 g dieses Natriumsulfits verwendet. Alle 3 Salze wurden in Form definierter, konz. Lösungen angewendet und für jeden Versuch aus der Bürette entnommen; dabei wurde der Titer der Thiosulfat- und der Sulfitlösung laufend kontrolliert.

Zu 250 ccm Wasser von 16°, die durch Leitungswasser auf dieser Temperatur gehalten wurden ,wurde erst 6/600 Mol Silbernitrat + 10 % = 5,50 ccm zugegeben, dann sofort gleichzeitig die in einem Reagenzglas gemischte Lösung von 1/600 Mol $Na_2S_2O_3$ (5,0 ccm) und 2/600 Mol Na_2SO_3 (= 6,25 ccm). Das Reagenzglas wurde mit 5 ccm nachgespült. Als Gesamtvolum für den Versuch ergab sich also 271,75 ccm. Während der ganzen Versuchsdauer wurde sehr lebhaft

und gleichmäßig mit einem Elektromotor gerührt. Der Augenblick der Zugabe des Thiosulfat-Sulfit-Gemischs wurde zeitlich gleich Null gesetzt. Nunmehr wurden zu Anfang in sehr kurzen, später größer werdenden Zeitabständen von der Lösung jeweils 25 bzw. 20 ccm abpipettiert und gleichzeitig mit der Pipette genau durch Wasser ersetzt, so daß das Volum während der ganzen Versuchsdauer unverändert bleibt. Der anfänglich weiße, dann rasch gelb, orange, leuchtend rot, braunrot, dunkelbraun und schließlich schwarzbraun werdende Niederschlag setzt sich, sobald der Rührer abgestellt ist, so schnell ab, daß sofort klar abpipettiert werden kann. Zur Vorsicht wurden die abpipettierten 25 bzw. 20 cccm auch noch durch ein Faltenfilter filtriert und von diesem Filtrat 20 bzw. 15 ccm für die Titration mit n/20 NaOH abpippetiert. Als Indikator wurde der Mischindikator nach B. Groak aus Methylrot und Methylenblau verwendet. Das in dieser Lösung noch vorhandene Silbernitrat stört die Titration nicht. In der folgenden Tabelle I sind die gefundenen Werte eingetragen. Bei vollständiger Thiosulfat-Zersetzung entsteht aus 1 Mol $Na_2S_2O_3$ 1 Mol H_2SO_4; dieser aus dem Thiosulfat errechnete theoretische Wert des vollständigen Zerfalls ist gleich 100 % gesetzt. Die Menge der in einem bestimmten Zeitpunkt durch Zerfall entstandene Schwefelsäure ermittelt sich als Summe der in diesem Augenblick durch Titration im Gesamtvolum gefundenen Schwefelsäure zuzüglich der für die vorhergehenden Titrationen abppipettierten und titrierten Schwefelsäure-Mengen.

Berechnungsbeispiel aus Tabelle I nach 5 Minuten:

Nach 5 Minuten wurden 25 ccm abpittiert und davon 20 ccm mit genau n/20 NaOH titriert. Hiervon wurden 2,22 ccm verbraucht. Für das Gesamtvolum von 271,75 ccm errechnet sich — wenn 1 ccm n/20 NaOH = 0,8 mg Sulfatschwefel entspricht, der in diesem Augenblick als Sulfatschwefel vorhandene Schwefel zu:

$$\frac{2{,}22\ (\text{ccm n/20 NaOH}) \times 0{,}8 \times 271{,}75\ (\text{Gesamtvolum})}{20\ (\text{titrierte Menge})} = 23{,}94\ \text{mg S.}$$

Hierzu sind die Schwefelmengen aus den 4 vorausgehenden je 25 ccm betragenden Entnahmen zu addieren. Diese berechnen sich z. B. für die bei 0,5 Minuten entnommenen 25 ccm:

$$\frac{1{,}55\ (\text{n/20 NaOH}) \times 0{,}8\ (\text{S-Faktor}) \times 25}{20\ (\text{titrierte Menge})} = 1{,}55\ \text{mg S}$$

						1,55	mg S
Nach	1,5	Minuten	ergeben	sich	nach dieser Berechnung	2,32	mg S
nach	2,5	Minuten	ergeben	sich	nach dieser Berechnung	2,35	mg S
nach	3,5	Minuten	ergeben	sich	nach dieser Berechnung	2,22	mg S
						8,44	mg S

Diese Schwefelmenge (8,44 mg) mußte zu dem 5-Minutenwert (23,94 mg) addiert werden, so daß die in diesem Zeitpunkt abgespaltene Menge des Sulfatschwefels = 32,39 mg beträgt.

1/600 Mol Natriumthiosulfat (0,414 g) enthält nun 0,106 g S. Davon geht beim Zerfall die eine Hälfte in Sulfitschwefel (0,053 g), die andere Hälfte in Sulfatschwefel (0,053 g) über, der gleich 100 % gesetzt wird. Die gesamte Schwefelsäure, die abgespalten werden kann,

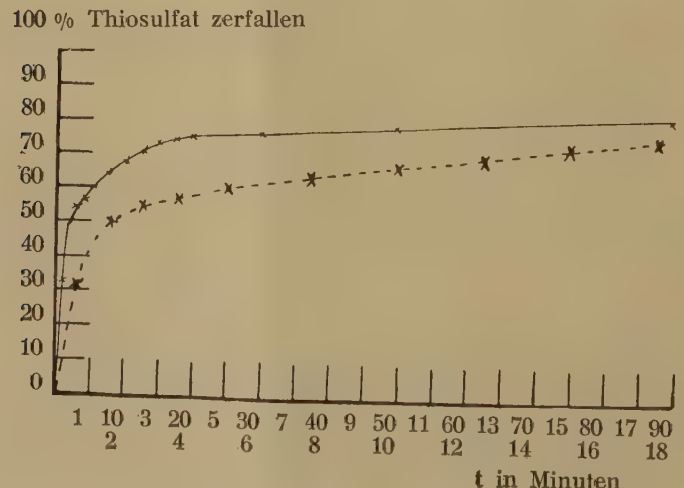
ist gleich 100 % gesetzt. Aus der Proportion 0,053 : 100 = 0,032 : X ergibt sich, das hiervon 60,66 % abgespalten und damit 60,66 % des Thiosulfats zersetzt sind.

Tabelle 1 (Kurve 1).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/20 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Vergleichswerte a. Parallelversuchen 1 a	1 b	Farbe d. Nschl.
0	—	—	—	—	—	—	—
0,5	25	20	1,48	31,59	30,72	34,52	weiß
1,5	25	20	2,74	50,19	53,24	52,90	rot
2,5	25	20	2,95	55,15	56,74	—	rot
3,0	—	—	—	—	—	57,58	rot
3,5	25	20	3,15	56,89	59,68	—	rot
4,0	25	20	—	—	—	59,58	rotbraun
5,0	25	20	3,45	60,66	64,62	61,42	rotbraun
7,5	25	20	3,02	64,79	71,21	65,54	rotbraun
10,5	—	—	—	67,78	—	67,06	braun
12,5	20	20	2,15	71,08	—	—	braun
15,0	20	15	2,05	73,88	—	—	schwarzbr.
17,5	20	15	1,89	74,46	—	—	schwarzbr.
20,0	20	15	1,78	75,75	80,95	76,82	schwarzbr.
30,0	20	15	1,72	75,83	—	—	schwarzbr.
50,0	20	15	1,60	78,43	86,05	81,27	schwarzbr.
90,0	20	15	1,85	81,05	87,85	—	schwarzbr.
290,0	—	—	—	—	—	91,63	schwarzbr.
305,0	20	15	1,70	86,44	—	—	schwarzbr.
20,5 Std.	20	15	1,78	94,60	—	—	schwarzbr.
455,0	20	15	1,76	90,84	—	—	schwarzbr.

In den beiden vorletzten Spalten sind die Vergleichswerte aus den Wiederholungsversuchen 1 a und 1 b aufgeführt, die Zeichen, daß die Reaktion innerhalb geringen Schwankungen gut reproduzierbar ist.

Kurve 1.



Kurve 1 (Kurvenerklärung).

Die Tabellenwerte sind in den beiliegenden Kurven graphisch ausgewertet. Als Ordinate ist die zerfallene Thiosulfatmenge in Prozenten, als Abszisse die Zeit in Minuten aufgetragen. Für die schwarze Kurve sind für die Minute 2 mm, für die gestrichelte Kurve 10 mm gewählt, so daß die gestrichelte Kurve im vergrößerten Zeitmaßstab einen Ausschnitt der schwarzen Kurve wiedergibt.

Aus Tabelle 1 und Kurve 1 ersieht man, daß in kurzer Zeit das Silberthiosulfat bereits zur Hälfte zerfallen ist. (Nach 1,5 Minuten: 50,19 %.) Von hier ab verläuft die Zersetzung bedeutend langsamer, was in der Kurve in einer deutlichen Richtungsänderung zum Ausdruck kommt. Das gebildete Silberthiosulfat zerfällt zunächst sehr rasch in Ag_2S und H_2SO_4 bis die Hälfte des gesamten Thiosulfats gespalten ist. Von diesem Punkte an wird die Reaktionsgeschwindigkeit auffallend langsamer. Es liegt die Vermutung nahe, daß nunmehr eine Reaktion stattfindet, bzw., daß jetzt ein neuer Körper vorhanden sein muß, der viel langsamer zerfällt. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß die ursprünglich weiße Fällung auf dem steilen Ast der Kurve sehr schnell gelb und dann leuchtend rot wird. Dieser dem Aussehen nach einheitliche rote Körper wird erreicht, wenn 50 % des Gesamtthiosulfats zerfallen sind. Der zweite Teil, der nunmehr flacher verlaufenden Kurve würde den wesentlich langsameren Zerfall dieses roten Körpers entsprechen. Der Körper ist ca. 5 Minuten unverändert rot und geht dann im Laufe weiterer 5 Minuten in rotbraun über. Die braunrote Farbe geht dann weiter im Verlaufe von Stunden nach braunschwarz, selbst nach 20 Stunden ist noch nicht die schwarze Farbe von Ag_2S erreicht. Eine quantitative Bestätigung für diesen langsamen Zerfall ist der Endwert von Versuch 1, der zeigt, daß nach 20,5 Stunden noch immer nicht das gesamte Thiosulfat zerfallen ist, sondern erst 94,06 %. Offensichtlich handelt es sich bei dem zweiten Kurvenstück um den Zerfall eines Zwischenproduktes der gesamten Silberthiosulfat-Reaktion, das die restlichen 50 % des $Ag_2S_2O_3$ und das aus dem zerfallenen Thiosulfat gebildete Ag_2S enthalten muß, da die rote Farbe des Niederschlags anders kaum zu erklären ist. Denn ein Gemisch aus 1 Mol Ag_2S und 1 Mol $Ag_2S_2O_3$ (samt 2 Mol Ag_2SO_3) kann niemals rot sein, weil Ag_2SO_3 und $Ag_2S_2O_3$ weiß sind, Ag_2S dagegen schwarz. Da die Reaktion in Abwesenheit von Sulfit wesentlich schneller verläuft, muß das Sulfit am Aufbau der roten Verbindung beteiligt sein. In einer größeren Anzahl von Versuchen wurde der Einfluß der Konzentration, Temperatur und des molaren Verhältnis von Thiosulfat zu Sulfit auf den Ablauf der Reaktion untersucht.

Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsverlauf.

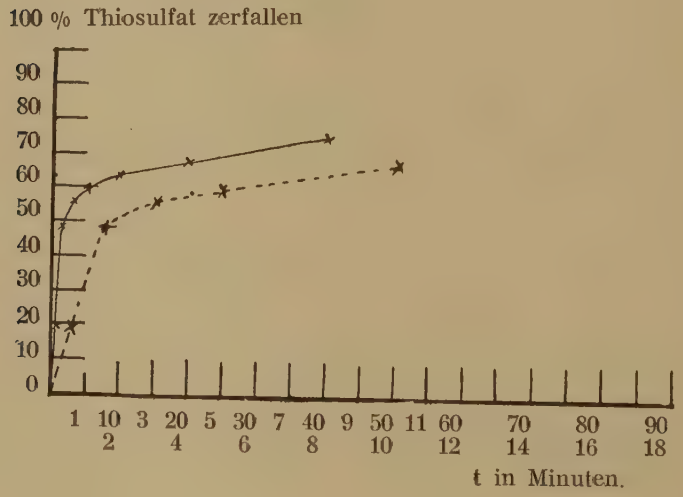
In den nächsten Versuchen wurde der Einfluß der Temperatur untersucht. Versuch 2 wurde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, aber bei 3° ausgeführt.

Tabelle 2 (Kurve 2).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/50 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Vergleichswerte a. Parallel-Versuch 2a	Farbe des Ndschlgs.
0	—	—	—	—	—	weiß
1,0	—	—	—	43,45	43,45	rot
0,5	25	20	0,96	19,49	—	gelbrot
1,5	25	20	2,55	48,80	—	rot
3,0	25	20	2,95	55,43	56,52	rot
5,0	25	20	3,20	59,60	61,24	rot
10,0	25	20	3,55	63,67	62,77	rot
20,0	20	15	2,80	67,04	—	rotbraun
40,0	20	15	3,25	73,03	—	rotbraun
105,0	20	15	3,72	78,28	—	dunkelbr.
120,0	—	—	—	—	78,28	dunkelbr.
160,0	20	15	4,15	83,15	84,11	dunkelbr.
240	20	15	2,27	83,18	—	schwarzbr.
14 Std.	20	15	6,05	92,01	—	schwarzbr.

Die Werte stimmen unter sich weitgehend überein. Ein Vergleich mit den Werten der 16° Kurve (Nr. 1) zeigt, daß die Reaktion wie zu erwarten, etwas langsamer verläuft.

Kurve 2.



Die Werte der Tabelle 2 und 2a sind in den Kurven 2 und 2a graphisch aufgetragen. Sie zeigen wieder eine deutliche Richtungsänderung, wenn ungefähr 50 % des gesamten Thiosulfats zerfallen sind. Allerdings erhält man keinen scharfen Schnittpunkt der Kürvenäste, sondern einen allmählichen Übergang des einen in den anderen.

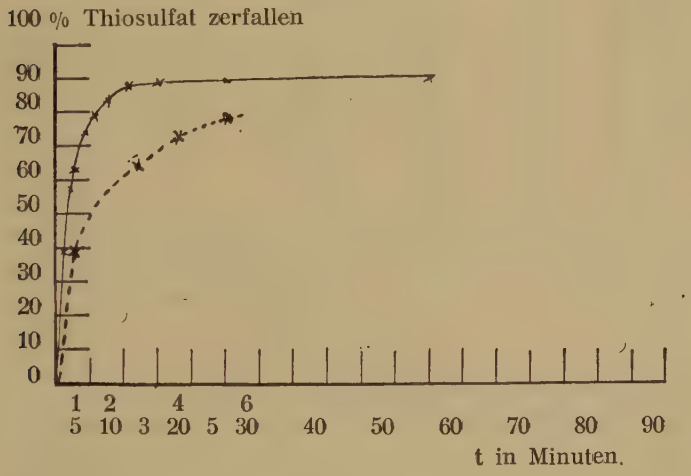
Den Einfluß der höheren Temperatur (25°) zeigt Versuch 3.

Tabelle 3 (Kurve 3).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/20 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Farbe d. Niederschlags
0	—	—	—	—	weiß
0,5	25	20	1,80	38,58	rot
1,5	25	20	2,70	57,10	rot
2,5	25	20	3,50	62,81	braun
3,5	25	20	4,00	73,86	schwarzbr.
5,0	25	20	4,40	78,98	schwarzbr.
7,5	20	15	3,47	83,18	schwarzbr.
10,0	20	15	3,68	87,33	schwarzbr.
15,0	20	15	3,83	87,58	schwarzbr.
25,0	20	15	3,84	87,73	schwarzbr.
55,0	20	15	3,90	88,10	schwarzbr.

Als wichtigstes Ergebnis zeigt dieser Versuch, daß die Reaktion bei 25° besonders anfangs wesentlich schneller verläuft. Die typische Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit tritt erst ein, wenn weit über die Hälfte (73,86 %) des Thiosulfats zerfallen ist.

Kurve 3.



Es ist dabei zu berücksichtigen, daß es durchaus möglich ist, daß im Laufe des Silberthiosulfat-Zerfalles bei Gegenwart von Silbersulfid außer der durch die 50%ige Thiosulfat-Zersetzung charakterisierten Verbindung mit Ag_2S zu $Ag_2S_2O_3$ = 1 : 1 noch Verbindungen mit anderem Mol-Verhältnis $Ag_2S : Ag_2S_2O_3$ auftreten können. Allerdings sind hierfür in den Kurven nur unscharfe Punkte der Richtungsänderung gegeben. So könnte z. B. die Richtungsänderung der 25° Kurve bei 73,86%igen Zersetzung einer komplizierterer zusammengesetzten Verbindung $Ag_2S_x \cdot Ag_2S_2O_{3y}$ entsprechen. Es erscheint jedoch nicht wesentlich, ob sämtliche hier möglichen Zwischenprodukte eindeutig festgelegt sind. Alle weiteren Versuche wurden bei 16° durchgeführt.

Einfluß der Verdünnung.

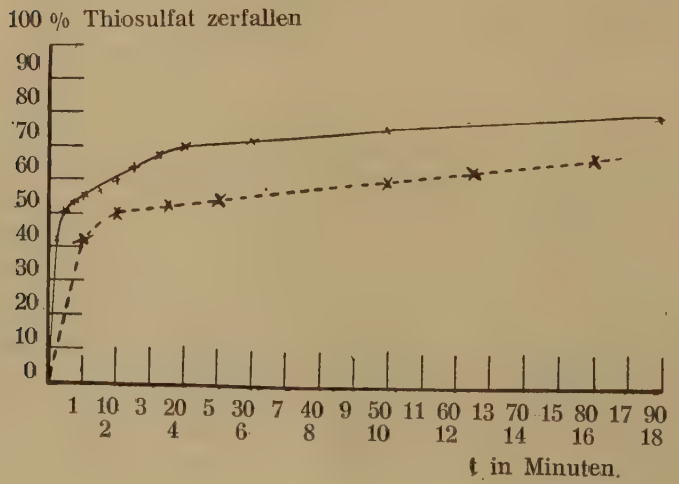
Über den Einfluß der Konzentrations-Änderung geben die nachfolgenden Versuche Aufschluß. Es wurde unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei 16° gearbeitet, lediglich die Wassermenge geändert. Das Gesamtvolum für Versuch 4 und 4 a betrug 394,8 ccm.

Tabelle 4 (Kurve 4).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/50 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Vergleichswerte a. Parallel-Versuch 4a	Farbe des Ndschlgs.
0,0	—	—	—	—	—	weiß
0,5	—	—	—	—	35,47	gelbrot
1,0	25	20	1,42	42,46	—	rot
1,5	—	—	—	—	46,10	rot
2,0	25	20	1,60	50,38	—	rot
3,0	—	—	—	—	49,46	rot
3,5	25	20	1,60	53,20	—	rot
5,0	25	20	1,58	55,10	53,77	rot
7,5	25	20	1,52	56,94	58,15	rotbraun
10,0	25	20	1,50	59,20	61,52	rotbraun
12,5	20	15	1,55	63,46	—	dunkelbr.
16,0	20	15	1,60	67,88	—	dunkelbr.
20,0	20	15	1,58	70,25	69,48	schwarzbr.
30,0	20	15	1,56	75,53	—	schwarzbr.
50,0	20	15	1,56	75,53	—	schwarzbr.
90,0	20	15	1,55	78,05	—	schwarzbr.
510,0	20	15	1,90	91,46	—	schwarzbr.

Tabelle 4 enthält wieder in der vorletzten Spalte die Werte des Wiederholungsversuches 4 a, die mit den Hauptversuch gut übereinstimmen.

Kurve 4.

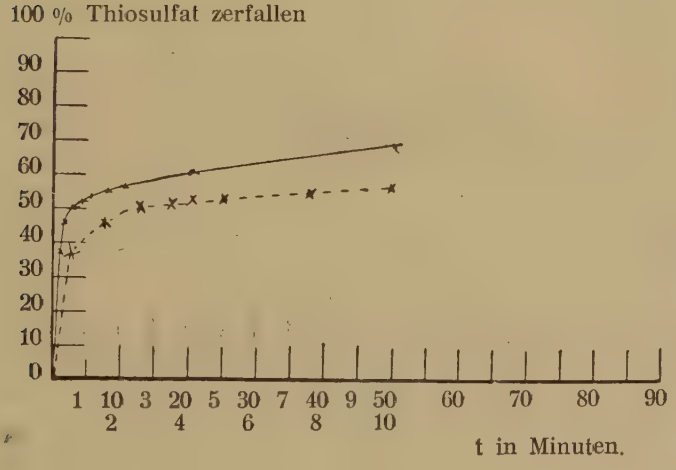


Gesamtvolum der Versuche 5 und 5 a beträgt 621,75 ccm.

Tabelle 5 (Kurve 5).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/50 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Vergleichswerte a. Parallelversuch 5a	Farbe des Ndschlgs.
0	—	—	—	—	—	weiß
0,5	25	20	0,72	33,56	38,22	rot
1,5	25	20	0,59	45,62	47,12	rot
2,5	—	—	—	—	51,74	rot
3,0	25	20	0,92	46,01	—	rot
3,5	—	—	—	—	52,32	rot
5,0	25	20	0,93	48,19	42,96	rot
7,5	25	20	0,95	50,86	45,73	rotbraun
10,0	25	20	0,95	52,64	57,10	rotbraun
13,0	20	15	0,98	55,80	—	schwarzbr.
16,0	20	15	0,97	57,19	—	schwarzbr.
20,0	20	15	0,98	59,46	61,67	schwarzbr.
30,0	20	15	1,00	62,22	—	schwarzbr.
50,0	20	15	1,00	64,02	79,31	schwarzbr.
95,0	20	15	1,00	65,88	—	schwarzbr.
395,0	20	15	1,42	85,39	—	schwarzbr.

Kurve 5.

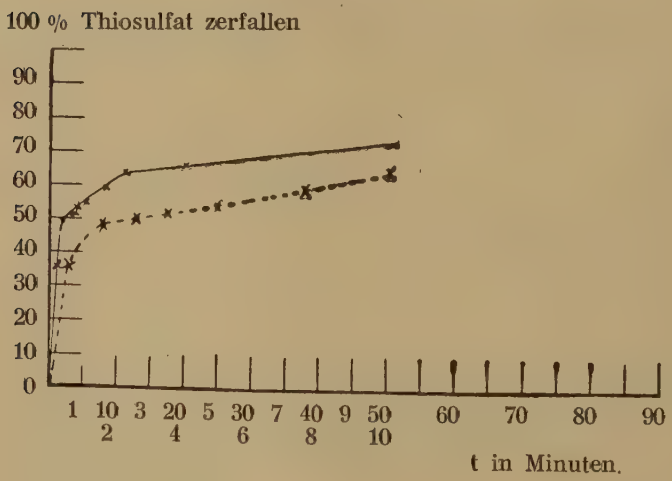


Gesamtvolum der Versuche 6 und 6a je 1019,8 ccm.

Tabelle 6 (Kurve 6).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	NaOH ccm	sulfat zerfallen	Vergleichs- a. Parallel-Versuch 6a	des Ndschlgs.
0	—	—	—	—	—	weiß
0,5	—	—	—	—	36,71	gelbrot
1,5	25	20	0,45	34,42	49,08	rot
2,5	—	—	—	50,26	50,26	rot
3,0	25	20	0,64	50,23	—	rot
3,5	—	—	—	—	51,39	rot
5,0	25	20	0,64	51,42	53,35	rotbraun
7,5	25	20	0,70	57,23	59,11	rotbraun
10,0	25	20	0,75	61,11	64,00	schwarzbr.
15,0	20	15	0,75	62,80	—	schwarzbr.
20,0	20	15	0,80	68,97	64,61	schwarzbr.
30,0	20	15	0,82	72,12	—	schwarzbr.
50,0	20	15	0,84	75,21	73,63	schwarzbr.
90,0	20	15	0,85	77,54	—	schwarzbr.
180,0	20	15	0,87	80,60	—	schwarzbr.

Kurve 6.



Wie die Versuche zeigen, hat auch eine große Änderung der Konzentration keinen wesentlichen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit tritt wieder ein, wenn 50 % des Silberthiosulfats zerfallen sind. Der gesamte Kurvenverlauf stimmt weitgehend mit dem der vorhergehenden 16° Kurven überein. Aus den bisherigen Versuchen geht noch nicht hervor, ob auch das Sulfit am Aufbau des angenommenen roten Zwischenproduktes beteiligt ist. Es wäre nun nahe liegend, zu versuchen den Körper zu isolieren und zu analysieren. Da aber das Silbersulfit selbst schwer löslich ist, so wird es auf jeden Fall mit ausgefällt, unabhängig davon, ob es zur Verbindung gehört oder nicht. Die direkte Analyse würde also nicht zum Ziele führen. Deshalb wurde nunmehr das Verhältnis von Thiosulfat: Sulfit geändert und sein Einfluß auf den Ablauf der Reaktion untersucht, um hieraus Schlüsse über die Beteiligung des Sulfits an der Reaktion ziehen zu können.

Versuch 7.

Bei diesen und den folgenden Versuchen dieser Reihe (Änderung des Verhältnisses Thiosulfat : Sulfit) wurde die Silbernitratmenge konstant gehalten (1/100 Mol $AgNO_3$ 10 % in 270 bis 300 ccm Wasser). Dagegen wechselte das Verhältnis der zur Fällung des Silbers angewendeten Thiosulfat- und Sulfitmenge. So wurde bei allen bisherigen Versuchen 6/600 Mol $AgNO_3$ gefällt mit 1/600 Mol Thiosulfat und 2/600 Mol Sulfit (Thiosulfat : Sulfit = 1 : 2). In Versuch 7 dagegen wurden 6/600 Mol Silber durch 1,5/600 Mol Thiosulfat und 1,5/600 Mol Sulfit gefällt. (Thiosulfat : Sulfit = 1 : 1.)

Angewandte Mengen:

250 ccm H_2O
5,5 ccm $AgNO_3$ (6/600 Mol)
7,50 $Na_2S_2O_3$ (1,5/600 Mol)
3,33 Na_2SO_3 (1,5/600 Mol)
7,27 ccm H_2O (zum Nachspülen)

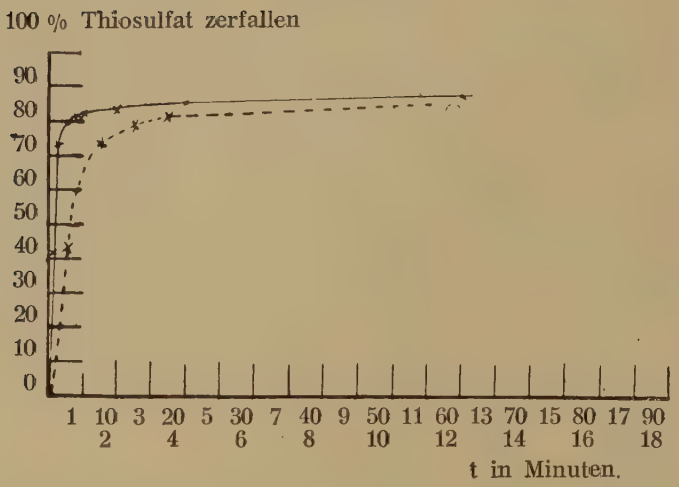
Gesamtvolum 273,60 ccm

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 7 (und Kurve 7) zusammengefaßt:

Tabelle 7 (Kurve 7).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/20 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Farbe d. Niederschlags
0	—	—	—	—	weiß
0,5	25	20	3,10	42,07	gelbrot
1,5	25	20	5,10	73,78	rot
2,5	25	20	5,10	79,56	rotbraun
3,5	25	20	4,75	81,17	dunkelbraun
5,0	25	20	4,35	81,67	dunkelbraun
7,5	20	15	3,00	82,38	dunkelbraun
10,0	20	15	2,80	82,76	dunkelbraun
20,0	20	15	2,75	85,67	dunkelbraun
60,0	20	15	2,57	85,99	schwarzbr.

Kurve 7.



Versuch 8.

6/600 Mol Silbernitrat wurden mit 1,2/600 Mol Thiosulfat und 1,8/600 Mol Sulfit gefällt. (Thiosulfat : Sulfit = 1 : 1,5).

Ansatz:

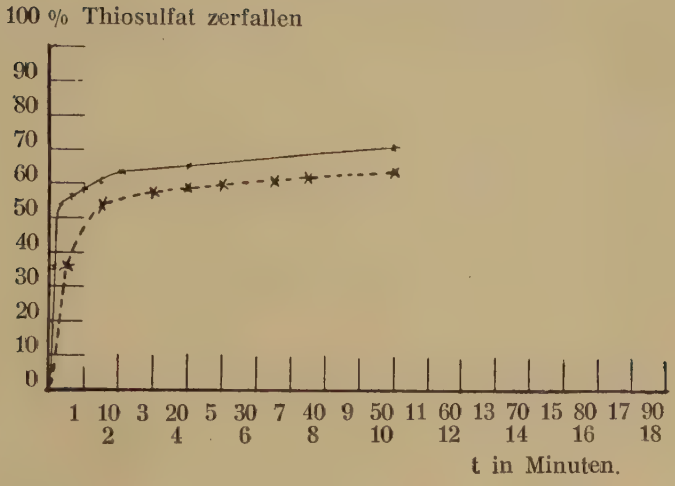
250 ccm Wasser
5,5 ccm Silbernitrat (6/600 Mol)
6,00 ccm $Na_2S_2O_3$ (1,2/600 Mol)
3,62 ccm Na_2SO_3 (1,8/600 Mol)
5,00 ccm Wasser (zum Nachspülen)

Gesamtvolum: 270,12 ccm

Tabelle 8 (Kurve 8).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/20 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Farbe d. Niederschlags
0	—	—	—	—	weiß
0,5	25	20	2,16	36,47	gelbrot
1,5	25	20	3,02	54,37	rot
3,0	25	20	2,90	57,05	rot
5,0	25	20	2,72	58,54	rot
7,5	25	20	2,60	60,86	rotbraun
10,0	20	15	2,56	64,12	rotbraun
20,0	20	15	2,56	63,68	dunkelbraun
50,0	20	15	2,53	71,30	schwarzbr.

Kurve 8.



Versuch 9.

6/600 Mol Silbernitrat wurden mit 0,75/600 Mol Thiosulfat und 2,25/600 Mol Sulfit gefällt (Thiosulfat : Sulfit = 1 : 3).

Ansatz:

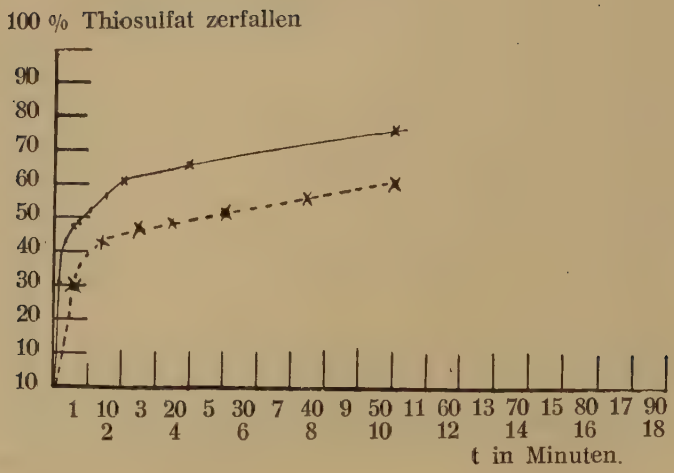
250 ccm Wasser
5,50 ccm Silbernitrat (6/600 Mol)
5,75 ccm H_2O (zum Nachspülen)
3,75 ccm $Na_2S_2O_3$ (0,75/600 Mol)
5,00 ccm Na_2SO_3 (2,25/600 Mol)

Gesamtvolum: 270,00 ccm

Tabelle 9 (Kurve 9).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/20 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Farbe d. Niederschlags
0	—	—	—	—	weiß
0,5	25	20	1,15	31,05	gelbrot
1,5	25	20	1,52	43,02	rot
2,5	25	20	1,53	47,94	rot
3,5	25	20	1,50	48,41	rot
5,0	25	20	1,50	52,16	rotbraun
7,5	20	15	1,15	56,93	rotbraun
10,0	20	15	1,18	61,09	rotbraun
20,0	20	15	1,52	66,29	braunschw.
50,0	20	15	1,41	75,42	braunschw.
90,0	20	15	1,58	85,30	braunschw.

Kurve 9.



Versuch 10.

Bei diesem Versuch wurde der ganze Ansatz verdoppelt, so daß die molaren Konzentrationen gleich blieben, dagegen die an sich sehr geringe absolute Thiosulfatmenge (wie auch die übrigen) vergrößert wurde, um die analytische Genauigkeit nicht zu beeinflussen.

Ansatz: 6/600 Mol Silbernitrat wurden mit 0,6/600 Mol Thiosulfat und 2,4/600 Mol Sulfit gefällt (Thiosulfat : Sulfit = 1 : 4).

600 ccm H_2O
11,00 ccm $AgNO_3$ (0,6/600 Mol)
6,00 ccm $Na_2S_2O_3$ (0,6/600 Mol)
9 44 ccm Na_2SO_3 (2,4/600 Mol)
5,0 ccm H_2O (zum Nachspülen)

Gesamtvolum: 631,43 ccm

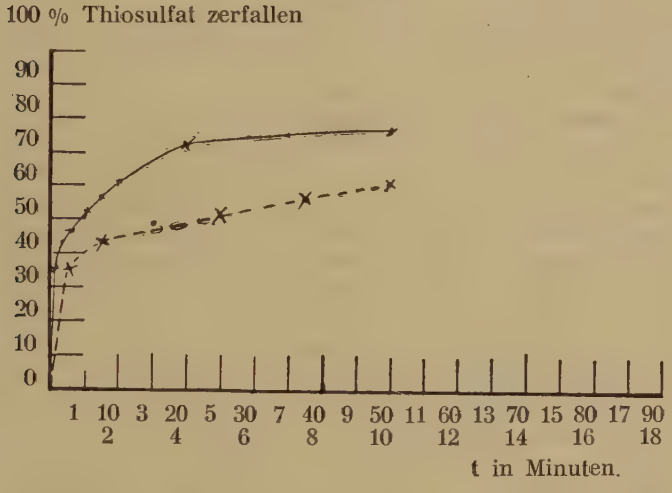
Tabelle 10 (Kurve 10).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/20 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Farbe d. Niederschlags
0	—	—	—	—	weiß
0,5	25	20	0,90	35,52	gelbrot
1,5	25	20	1,07	43,65	rot
3,0	25	20	1,18	46,88	rotbraun
5,0	25	20	1,20	52,28	rotbraun
7,5	25	20	1,27	56,91	rotbraun
10,0	20	15	1,34	61,65	dunkelbraun
20,0	20	15	1,57	72,82	dunkelbraun
35,0	20	15	1,57	75,35	braunschw.
50,0	20	15	1,54	76,54	braunschw.

Setzt man weniger als 2 Mol Sulfit auf 1 Mol Thiosulfat hinzu, so verläuft die Reaktion zunächst sehr schnell, erreicht dann aber ebenso wie bisher eine sehr ausgeprägte Verlangsamung (Richtungsänderung der Kurve). Dieser Knickpunkt liegt jedoch jetzt nicht bei

50 % des zerfallenen Thiosulfats, sondern bei höheren Werten, nämlich für Versuch 7 (Thiosulfat : Sulfit = 1 : 1) bei 73,78 % und für Versuch 8 (Thiosulfat : Sulfit = 1 : 1,5) bei 57,05 %. Betrachtet man die Werte, bei denen die Richtungsänderung erfolgt, etwas genauer, so ergibt sich eine sehr merkwürdige Beziehung. Beim Standartansatz Thiosulfaot : Sulfit = 1 : 2, tritt wie schon erwähnt die Verlangsamung der Reaktion dann ein, wenn 50 % des Thiosulfats zerfallen sind. Da das Sulfit noch vollständig vorhanden ist, kommen nun auf 1 Mol Silberthiosulfat 4 Mole Silbersulfit. Nimmt man an, daß der

Kurve 10.



langsam zerfallende rote Körper aus den nun vorhandenen Komponenten besteht, so hätte er die Zusammensetzung: $Ag_2S : Ag_2S_2O_3 . 4Ag_2SO_3$. Er könnte sich also immer dann bilden, wenn auf 1 Mol Thiosulfat 4 Mole Silbersulfit kommen. Beim Ansatz Thiosulfit : Sulfit = 1 : 1 (Versuch 7) müssen 75 % des Silberthiosulfats zerfallen sein, um dieses Verhältnis zu erreichen. Diese Annahme wird durch Versuch 7 bestätigt, bei dem tatsächlich im Augenblick der Richtungsänderung 73,78 % zerfallen sind. Werden zu Beginn 1,5 Mol Sulfit auf 1 Mol Thiosulfit verwendet, so müssen 62,44 % des Thiosulfats zerfallen sein, bis das Verhältnis Thiosulfat : Sulfit = 1 : 4 wird. Gefunden wurden bei Versuch 8 57,0 %. Geht man über das Verhältnis Thiosulfat : Sulfit = 1 : 2 hinaus, so wäre die Möglichkeit zur Bildung dieser roten Verbindung bereits gegeben, wenn noch nicht die Hälfte des Silberthiosulfats zerfallen ist, z. B. bei 1 : 3 bei 25 %, während bei 1 : 4 von vornherein dieses Verhältnis vorliegt. Trotzdem liegt dieser Wert beim Ansatz 1 : 3 bei 43,92 % (Versuch 9) und ebenso bei Versuch (Ansatz 1 : 4) bei 43,65 %. Die Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit (d. h. der Zerfall des gebildeten roten Zwischenproduktes) ist also nicht nur davon abhängig, daß auf 1 Mol Silberthiosulfat 4 Mole Silbersulfit kommen, sondern es muß erst auf 1 Mol Silberthio-

sulfat 1 Mol Silbersulfid gebildet werden. Setzt man auf 1 Mol Thiosulfat weniger als 2 Mole Sulfit hinzu, so entsteht di erote Zwischenverbindung, wenn so viel Thiosulfat zerfallen ist, bis das Verhältnis von Thiosulfat : Silbersulfit = 1 : 4 geworden ist. Hier sind bereits mehr als ein Ag_2S gebildet, bei Versuch 7 $3Ag_2S$ und bei Versuch 8 1,66 Ag_2S auf 1 $Ag_2S_2O_3$. Ob nun dieses überschüssige Ag_2S sich am Aufbau der Verbindung beteiligt oder nur beigemengt ist, konnte nicht festgestellt werden. Es ist wahrscheinlich, daß das gesamte Ag_2S zur Verbindung gehört, denn wäre so viel Ag_2S (Versuch 7: 2 Ag_2S und Versuch 8: 0,66 Ag_2S) als solches vorhanden, so müßte der rote Körper deutlich dunkel gefärbt sein, was aber nicht der Fall war. Demnach besteht die Möglichkeit, daß nicht nur die Verbindung $Ag_2S \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot 4\,Ag_2SO_3$ besteht, sondern auch solche, die 2, 3 oder mehr Ag_2S enthalten.

Nimmt man dagegen von vornherein mehr als 2 Mole Sulfit auf 1 Mol Thiosulfat, so wird das Verhältnis $Ag_2S_2O_3 : Ag_2SO_3 = 1 : 4$ bereits erreicht, wenn noch nicht die Hälfte des Silberthiosulfats zerfallen ist. Trotzdem kann der rote Zwischenkörper nocht nicht gebildet werden, da zu wenig Ag_2S vorhanden ist. Es muß hier erst so viel Silberthiosulfat zerfallen, daß auf 1 $Ag_2S_2O_3$ 1 Ag_2S kommt. Dies wird erreicht, wenn 50 % des Thiosulfats zerfallen sind. Gefunden wurden bei Versuch 9 und Versuch 10 43,9 bzw. 43,6 %. In diesem Punkte ist bereits so viel Thiosulfat zerfallen, daß das Verhältnis $Ag_2S_2O_3 : Ag_2SO_3$ größer als 1 : 4 geworden ist. Hier ist also überschüssiges Ag_2SO_3 vorhanden ,da sich entweder an der Verbindung beteiligen oder beigemengt sein kann. Vermutlich ist letzteres der Fall, da die Fällung nicht mehr die leuchtend rote Farbe besitzt.

Es ist also der Ansatz Thiosulfat : Sulfit = 1 : 2 für den Aufbau des roten Körpers: $Ag_2S \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot 4\,Ag_2SO_3$ am günstigsten. Wenn hier 50 % des Silberthiosulfats zerfallen sind, wird das Verhältnis von Silberthiosulfat : Silbersulfit = 1 : 4 und gleichzeitig Silberthiosulfat : Silbersulfid = 1 : 1. Alle für den Aufbau der Verbindung nötigen Komponenten werden im erforderlichen Molverhältnis im gleichen Zeitpunkt gebildet.

2. UMSETZUNG MIT KALIUMJODID.

Aus den bisherigen Versuchen geht hervor, daß eine langsam zerfallende Zwischenverbindung sich bildet, wenn das Verhältnis $Ag_2S : Ag_2S_2O_3 : Ag_2SO_3 = 1 : 1 : 4$ geworden ist. Sie sagen nichts darüber aus, ob dieser Körper nur eine verhältnismäßig lose Addition dieser 3 Komponenten ist, oder ob diese mit einander mehr oder weniger kompliziert zu einer neuen Verbindung — also neuen Säure des Schwefels reagiert. Da dieses rote Silbersalz schwerlöslich ist und sehr unbeständig ist, war es für weitere Untersuchungen nicht geeignet. Es wurde daher versucht ein Alkalisalz darzustellen und zwar durch Umsetzung dieses Silbersalzes mit dem Alkalisalz einer Säure, die ein sehr schwerlösliches Silbersalz bildet. Hierfür kamen in Frage Natriumchlorid, Natriumbormid, Kaliumjodid und Natriumsulfid. Quali-

tative Versuche ergaben, daß NaCl, NaBr, und Na_2S nicht sehr geeignet sind. Befriedigende Ergebnisse wurden mit Kaliumjodid erzielt. Dabei mußte durch den Zerfall des Silberthiosulfats sauer gewordene Lösung erst alkalisch gemacht werden, da diese saure Lösung bei Zugabe von Kaliumjodid Schwefelwasserstoff entwickelte, wahrscheinlich durch Umsatz von Ag_2S mit Jodwasserstoffsäure zu H_2S und AgJ. Es konnte nachgewiesen werden, das Kaliumjodid schon in schwach Lösung mit Ag_2S Schwefelwasserstoff gibt.

Fällt man wie beschrieben Silbernitratlösung mit Thiosulfat Sulfitgemisch, so erhält man bekanntlich den roten Körper. Dieser wird nun mit einem Überschuß alkalischer Kaliumjodidlösung umgesetzt, wodurch die Zersetzungsreaktion des Silberthiosulfats zum Stillstand kommt und das Silber als Silberjodid festgelegt wird. Die entstehende graue Fällung bestand wie eine qualitative Prüfung ergab, aus Ag_2S u. AgJ. Von diesem Rückstand wurde abfiltriert und das Filtrat qualitativ geprüft. Mit verdünnten Säuren entwickelt es reichlich SO_2, beim Kochen mit Säuren schied sich Schwefel aus, saure Jod- und Permanganatlösung wurden entfärbt, Indigo dagegen nicht, Sulfatschwefel war nur in geringen Mengen nachweisbar (das angewandte Sulfit ist bereits sulfathaltig. Mit Silbernitrat ergibt das Filtrat erneut die mehrfach beschriebene rote Verbindung, zu deren Bildung wie gezeigt — Thiosulfat und Sulfit erforderlich ist. Das Filtrat gab die Reaktion des Thiosulfats wie auch des Sulfits.

In mehreren quantitativem Versuchen wurde nun festgestellt, wie viel Thiosulfat und Sulfit in verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion vorhanden war.

Versuch 11.

Eine Lösung von 250 ccm Wasser und 5,5 ccm Silbernitrat (6/600 Mol 10 %) wurden unter Stickstoff mit einem Gemisch aus 5,00 ccm $Na_2S_2O_3$ (1/600 Mol) und 5,00 ccm Na_2SO_3 (2/600 Mol) unter mechanischem Rühren (Quecksilberverschluß) gefällt. Der Augenblick der Zugabe des Thiosulfat-Sulfit-Gemisches wird gleich Null gesetzt und nun bei den einzelnen Versuchen nach verschiedenen Zeiten — bei diesem Versuch nach 1,5 Minuten eine alkalische Lösung von 5 g Kaliumjodid (Überschuß bez. $AgNO_3$ zugegeben). Um bei der nun folgenden Filtration die Luftoxydation des Sulfits möglichst herabzusetzen, wurden 20 ccm Glycerin zugesetzt. Das Filtrat wurde auf 500 ccm aufgefüllt und darin Thiosulfat und Sulfit durch Jodtitration bestimmt.

Isolierung und Analyse von Ag_2S . $Ag_2S_2O_3$. $4Ag_2SO_3$.

100 ccm der abpipettierten Lösung läßt man in 20 ccm angesäuerte n/10 Jodlösung einfließen und titriert das überschüssige Jod mit n/10 Thiosulfat zurück. So erhält man den Jodverbrauch von Thiosulfat und Sulfit. Zu weiteren 100 ccm des Filtrats gibt man nun Formaldehydlösung, wodurch das Sulfit als Aldehyd-Verbindung, die

nun nicht mehr mit Jodlösung reagiert, festgelegt wird. Hierin bestimmt man nun nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure wieviel Jod das darin vorhandene Thiosulfat verbraucht hat. Aus der Differenz des Gesamtjodverbrauchs und des vom Thiosulfat allein verbrauchten Jods errechnet sich der Jodverbrauch des Sulfits. 100 ccm dieses Versuches (11) verbrauchten:

14,80 ccm n/10 Jodlösung für Sulfit Thiosulfat
1,6 ccm n/10 Jodlösung für Thiosulfat allein, also
13,20 ccm n/10 Jodlösung für Sulfit selbst.

Die Parallelbestimmung ergab ebenfalls einen Jodverbrauch von 14,80 bzw. 1,60 ccm. — Daraus ergibt sich, daß nach 48,05 % des angewandten Thiosulfats (1/600 Mol) und 98,95 % des Sulfits (2/600 Mol) vorhanden sind. Die Säuretitration (abgespaltene Schwefelsäure) ergab als Mittelwert aus den 3 Versuchen 1, 1 a und 1 b, daß nach 1,5 Minuten 52,16 % des Thiosulfats zerfallen sind. Während sich auf Grund des in diesem Versuch gefundenen Thiosulfats ergibt, daß 51,95 % des Thiosulfats zerfallen sind. Die beiden Werte stimmen also gut überein. Es wurde früher angenommen, daß die rote Zwischenverbindung, die beim Ansatz Thiosulfat : Sulfit = 1 : 2 dann entsteht, wenn 50 % des Thiosulfats zerfallen sind, die Zusammensetzung $Ag_2 . Ag_2S_2O_3 . 4Ag_2SO_3$ hat. Die obige Umsetzung mit Kaliumjodid ist ein weiterer Beweis dafür, denn es hinterbleibt im Rückstand Ag_2S, während das Filtrat ein Gemisch aus Natriumthiosulfat und Natriumsulfit ist. Es enthält praktisch die Hälfte (48,05 %) des angewandten Thiosulfats und das gesamte Sulfit (98,95 %), also im Verhältnis 1:4. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß es sich hier um eine Additionsverbindung handelt. Würden Silberthiosulfat, Silbersulfit und evtl. Silbersulfid zu einer komplizierten neuen Verbindung des Schwefels (Silbersalz einer neuen Schwefel-Sauerstoffsäure) mit einander reagieren, so wäre es äußerst unwahrscheinlich, daß das durch Umsatz mit Kaliumjodid entstehende Alkalisalz wieder in die Ausgangsprodukte Thiosulfat und Sulfit zerfällt.

In dem Parallelversuch 11 a verbrauchten 100 ccm des Filtrats:

für Sulfit Thiosulfat	14,40 ccm und 14,42 ccm n/10 Jodlösung
für Thiosulfat allein	1,40 ccm und 1,52 ccm n/10 Jodlösung
somit für Sulfit	12,9 ccm und 13,0 ccm

Demnach sind also noch 45,05 % des angewendeten Thiosulfats (1/600 Mol) und 96,71 % des Sulfits (2/600 Mol) vorhanden. Unter der Berücksichtigung der schnellen Zersetzung des Silberthiosulfats kann die Übereinstimmung als befriedigend bezeichnet werden.

In einem weiteren genau so durchgeführten Versuch 11 b war nach 1,5 Min. noch 50,39 % (Parallelbestimmung 49,49 %) Thiosulfat und 97,96 % Sulfit vorhanden.

Durch Umsatz mit Kaliumjodid gelingt es also ebenfalls festzustellen, wieviel vom angewandten Thiosulfat zerfallen ist.

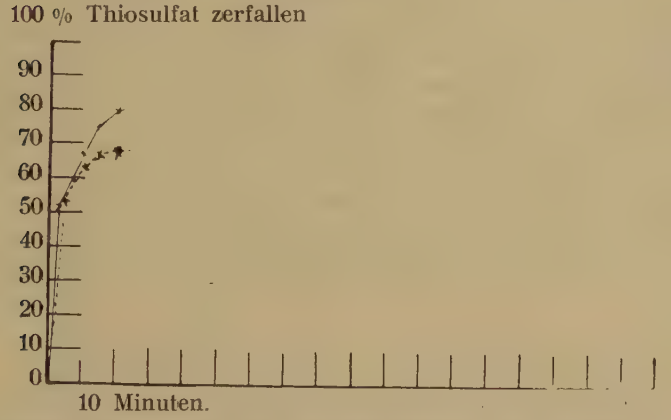
Genau wie im ersten Teil der Arbeit die Zersetzungsgeschwindigkeit des Silberthiosulfats durch Titration der abgespaltenen Schwefelsäure gemessen wurde (Versuch 1—10), kann man nun mit alkalischer

Kaliumjodidlösung den Zersetzungsgrad des Silberthiosulfats bestimmen. Dies wurde nach 5, 7,5 u. 10 Minuten ausgeführt. Die erhaltenen Werte wurden wieder graphisch aufgetragen und zwar wie bisher auf der Ordinate Prozente zerfallenen Thiosulfat und auf der Abszisse die Zeit in Minuten (Kurve 11). In der folgenden Tabelle 11 sind die Versuche übersichtlich zusammengestellt. Der Ansatz war der gleiche wie bei Versuch 11 ausführlich beschrieben ist.

Tabelle 11 (Kurve 11).

Vers. Nr.	Zusatz von KJ nach Min.	Thiosulfat noch vorhanden	zerfallen	Vergleichs-Werte	% Sulfit
11	1,5	48,05	51,95		98,95
11a	1,5	45,05	54,95	52,16	96,17
11b	1,5	49,89	50,11		97,96
12	5,0	33,01	66,99		93,73
12a	5,0	25,36	65,79	62,23	88,18
13	7,5	25,36	74,64	67,18	85,45
14	10,0	20,71	79,29		93,72
14a	10,0	20,71	79,29	68,54	

Kurve 11.



Gestrichelte Kurve stellt die Vergleichswerte der Tabelle 11 dar.

Minuten.

Unter den Vergleichswerten sind die Mittelwerte der Versuche 1, 1 a u. 1 b, die durch Säuretitration sich ergaben, aufgeführt. Diese Werte sind auch zum Vergleich in Kurve 11 eingetragen. Wie man sieht, stimmen die beiden Kurven nur für den ersten Wert (1,5 Min.) bei dem der rote Körper gebildet ist, gut überein. Dann treten jedoch deutliche Differenzen auf, die mit fortschreitender Reaktion immer größer werden. Man könnte annehmen, daß bei der Fällung mit Kaliumjodid noch eine zusätzliche schlagartige Zersetzung eintritt. Merkwürdig ist aber, daß die durch Umsetzung mit Kaliumjodid erhaltenen Zerfallswerte mit Ausnahme des letzten in einer Geraden liegen.

Isolierung und Analyse des roten Körpers.

Der in üblicher Weise (6/600 Mol Ag_2NO_3, 1/600 Moll $Na_2S_2O_3$ und 2/600 Mol $Na_2S_2O_3$) dargestellte rote Körper wurde möglichst rasch filtriert, mit Wasser kurz gewaschen und mit Alkohol-Äther getrocknet.

Da der vollkommen trockene Körper SO_2 abgab, wurde er nach dem Absaugen des Äthers sofort eingewogen und analysiert. In der einen Einwage wurde Silber : Schwefel bestimmt. Eine andere Einwage Einwage wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das abgespaltene SO_2 in Jodlösung aufgefangen. Um das SO_2 quantitativ in die Vorlage zu spülen, wurde Stickstoff durchgeleitet, außerdem wurde zur vollständigen Zersetzung erhitzt.

Gefunden wurde Ag : S = 1 : 0,56. Für den Körper $Ag_2S \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot 4Ag_2SO_3$ berechnet sich 1 : 0,58 S.

Vom Gesamtschwefel wurden 63,8 % als SO_2 abgespalten. Wenn nur der Sulfitschwefel mit Säure SO_2, der Thiosulfatschwefel dagegen Sulfat und Ag_2S liefert, so müssen 57,7 % des Schwefels als SO_2 gefunden werden. Gibt dagegen das $Ag_2S_2O_3$ mit Säuren Schwefel und SO_2, so errechnen sich hierfür 71,0 % SO_2-Schwefel. Der gefundene Wert 63,8 % liegt in der Mitte dieser beiden Werte. Es ist durchaus möglich, daß das Silberthiosulfat mit Säuren nicht einheitlich, sondern nach den beiden diskutierten Möglichkeiten reagiert. Die Bestimmungen sind ein weiterer Beweis für die Zusammensetzung $Ag_2S \cdot Ag_2S_2O_3 \cdot 4Ag_2SO_3$. Der stabilisierende Einfluß des Sulfits auf die Silberthiosulfat-Zersetzung ist völlig sicher. Wie gezeigt wurde, besteht er darin, daß durch Anlagerung von $Ag_2S_2O_3$ eine langsame zerfallende Verbindung entsteht. Es wurde nun versucht, ob auch noch andere Silbersalze eine derartige Wirkung haben. Keine der verwendeten Salze stabilisierte die Reaktion, im Gegenteil sie wurde bei einigen noch beschleunigt. Untersucht wurde der Einfluß von Bikarbonat, Natriumnitrat, Natriumsulfat, Natriumphosphat, Oxalat und Tithionat.

3. ZERSETZUNG VON SILBERTHIOSULFAT OHNE SULFITZUSATZ.

Aufgabe der Arbeit war es, die Zersetzung des Silberthiosulfats selbst zu untersuchen. Durch die Versuche bei Gegenwart von Sulfit hatte man nun neinen ersten Einblick in den Reaktionsablauf gewonnen. Während die Farbänderung bei der Silberthiosulfat-Zersetzung bei Gegenwart von Sulfit dadurch charakterisiert sind, daß weiß, gelb und orange bis rot sehr schnell durchlaufen (1,5 Min.) wird, dann aber die rote Farbe des Niederschlags etwa 5 Minuten fast unverändert bleibt, ergibt sich für die Versuche ohne Sulfit schon qualitativ, daß bei 16° schon nach einer Minute ein dunkles Braun erreicht wird und das innerhalb dieser einen Minute kein Farbton mit einiger Beständigkeit auftritt. Diese Beobachtung legt sehr nahe, daß die Schwefelsäure-Abspaltung sehr rasch und ohne eine durch eine besondere Farbe des Niederschlags gekennzeichnete Zwischenstufe ver-

läuft. Die nachfolgenden Versuche bei 16° bzw. bei 3° zeigen, daß nach 1,5 Minuten 90 % des Silberthiosulfats in Ag_2S und H_2SO_4 zerfallen sind. Silbernitratlösung wurde mit der äquivalenten Menge Thiosulfat gefällt und in gewissen Zeitabständen durch Titration der frei gewordenen Schwefelsäure der Zersetzungsgrad bestimmt.

Versuch 15. 2/200 Mol Silbernitrat wurden mit 1/200 Mol Thiosulfat gefällt.

Ansatz:

250 ccm H_2O
5,5 ccm Ag_2NO_3 (2/200 Mol)
15,0 ccm $Na_2S_2O_3$ (1/200 Mol)
5,0 ccm H_2O (zum Nachspülen)

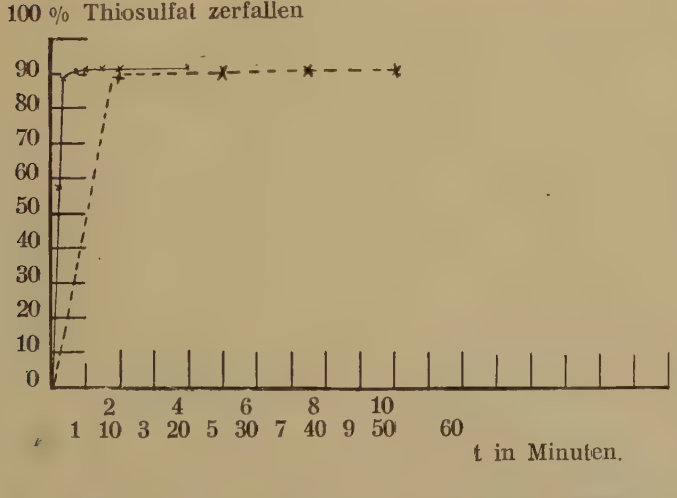
Gesamtvolum: 270,5 ccm

Die Werte wurden in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15 (Kurve 15) Temperatur 16°).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/20 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Farbe d. Niederschlags
0	—	—	—	—	weiß
1	25	20	8,3	57,13	braunrot
2	25	20	12,20	89,15	dunkelbraun
3	25	20	11,25	90,15	dunkelbraun
5	25	20	10,30	90,70	schwarzbr.
7,5	25	20	9,50	91,65	schwarzbr.
10,0	20	15	6,4	90,90	schwarzbr.
20,0	20	15	5,95	91,00	schwarzbr.

Kurve 15.



Der nächste Versuch (16) wurde mit den gleichen Ansätzen, jedoch bei größerer Verdünnung und tieferer Temperatur (3°) durchgeführt:

Ansatz:

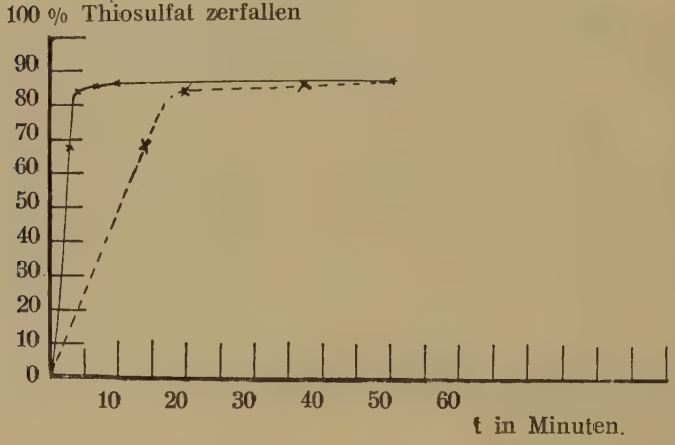
400 ccm H_2O
5,50 ccm $AgNO_3$
15,0 ccm $Hg_2S_2O_3$
5,0 ccm H_2O zum Nachspülen

Gesamtvolumen: 425,5 ccm

Tabelle 16 (Kurve 16).

Zeit in Min.	abpip. ccm	für Titr. ccm	n/20 NaOH ccm	% Thiosulfat zerfallen	Farbe d. Niederschlags
0	25	—	—	—	weiß
3	25	20	6,38	67,40	rotbraun
4	25	20	7,63	84,23	schwarzbr.
7,5	25	20	6,80	85,48	schwarzbr.
10,0	25	20	6,47	86,16	schwarzbr.
50,0	25	20	6,10	86,29	schwarzbr.

Kurve 16.



Die beiden Versuche ergeben das gleiche Kurvenbild. Die Zersetzung verläuft zunächst sehr schnell ohne Haltepunkt, bis 90 % zersetzt sind, dann kommt die Reaktion aber fast vollkommen zum Stillstand (von 1,5—40 Minuten). Bei den Versuchen mit Sulfitzusatz wurde ebenfalls schon die Beobachtung gemacht, daß die letzten 10 % des Silberthiosulfats sich bei tieferer Temperatur (3 bzw. 16°) nur sehr langsam zersetzen. Nun wurden zum Reaktionsgemisch nach verschiedenen Zeiten alkalische Kaliumjodidlösung gegeben, vom grauen Niederschlag abfiltriert und im Filtrat wieder das noch vorhandene Thiosulfat mit n/10 Jodlösung titriert. Bekanntlich wird bei dieser Reaktion auch Schwefelsäure frei. Es wurde nun bei der Zugabe von Kaliumjodid gleichzeitig eine definierte Menge Natronlauge als 1/10 Normallösung zugegeben, de die abgespaltene Schwefelsäure neutralisierte. Durch Titration der noch überschüssigen Lauge konnte die im Augenblick der Kaliumjodid-Zugabe gebildete Schwefelsäure bestimmt werden. Man erhält also auf diese Weise im gleichen Zeit-

punkte durch Jodtitration das vorhandene Thiosulfat und durch Titration der Schwefelsäure das zerfallene Thiosulfat. Die beiden Werte müßten sich zu 100 % ergänzen.

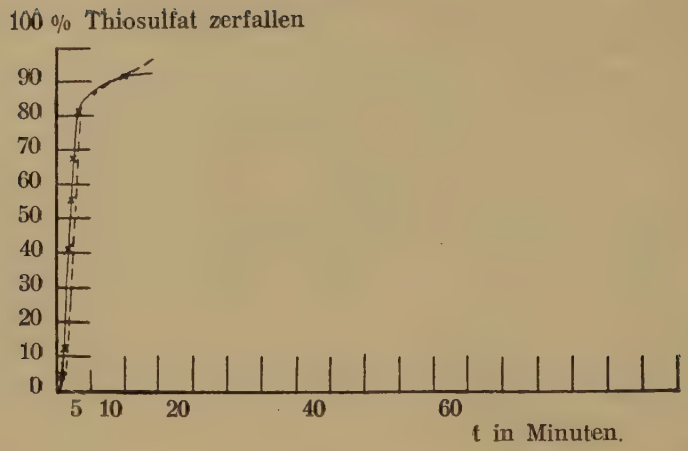
Da der Zerfall des Silberthiosulfats ohne Sulfitzusatz bei tieferer Temperatur wesentlich langsamer verläuft, wurde der folgende Versuch 17 bei 4° durchgeführt. Dieser Versuch ist eine Aneinanderreihung von sieben Einzelversuchen, die alle unter gleichen äußeren Bedingungen und mit dem gleichen Ansatz durchgeführt wurden. Nach verschiedenen Zeiten wurde dann durch Zugabe titrierter alkalischer Kaliumjodidlösung die Zerfallsreaktion abgestoppt und so bei jedem Versuch im gleichen Zeitpunkte sowohl die frei gewordene Schwefelsäure wie das noch vorhandene Thiosulfat bestimmt. Die alkalische Kaliumjodidlösung wurde immer dann zugesetzt, wenn der Niederschlag eine möglichst einheitliche Färbung hatte. Es wurden jedesmal 5,50 ccm Silbernitrat (2/200 Mol 10 %) in 250 ccm Wasser gelöst und mit 15 ccm Natriumthiosulfat (1/200 Mol) gefällt. Dann wurden bei den einzelnen Versuchen nach verschiedenen Zeiten alkalische KJ-Lösung hinzu gegeben und der aus Ag_2S und AgJ bestehende Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, das Filtrat auf 500 ccm aufgefüllt und darin Thiosulfat und überschüssige NaOH titriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 eingetragen. In der vierten Spalte steht die Menge Thiosulfat in Prozenten, die auf Grund der Jodtitration von der ursprünglichenn Menge (= 100 % gesetzt) noch vorhanden war. In der 5. Spalte ergibt sich aus der Ergänzung der Werte der 4. Spalte zu 100 die Menge des zersetzten Thiosulfats in Prozenten. In der letzten Spalte steht ebenfalls in Prozenten die durch Titration der Schwefelsäure experimentell bestimmte Menge des zerfallenen Thiosulfats.

Tabelle 17 (Kurve 17).

Nr.	Zeit in Min.	Farbe des Niederschlags	Direkte Titration % S_2O_3 noch vorhanden	% S_2O_3 zerfallen	% S_2O_3 zerfallen (H_2SO_4-Titration)
1	0,5	weiß	95,05	4,59	4,62
2	1,0	gelb	87,75	12,25	12,48
3	1,5	orange	59,49	40,51	40,89
4	2,0	dunkelbr.	44,26	55,74	55,11
5	2,5	schwarz	32,16	67,84	67,57
6	3,0	schwarz	18,53	81,47	81,00
7	10,0	schwarz	8,95	91,05	91,66

In Kurve 17 sind die Werte aufgetragen. Die schwarze Kurve bezieht sich auf die Schwefelsäure-Titration, die gestrichelte auf die Jodtitration des Thiosulfats. Wie man aus der Kurve und der Tabelle ersieht, stimmen die Säurewerte gut mit den Thiosulfatwerten überein. Der Kurvenverlauf bestätigt das bereits aus den Versuchen 15 und 16 gewonnene Bild. Aus dem steilen Anstieg der Kurve ersieht man, daß die Zersetzung ohne Haltepunkt verläuft. Erst wenn wieder 80 % des Silberthiosulfats zerfallen sind, verlangsamt sich die Reaktion, wobei wiederum die restlichen 10 % nicht nach: $H_2S_2O_3 + H_2O =$

Kurve 17.



$H_2SO_4 + H_2S$ zerfallen. Diese Beobachtung machten schon F. Förster u. H. Umbach, Z. anorg. allgem. Chem. 217 (1934) 175, die den Zerfall der Thioschwefelsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nach: $H_2S_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + H_2S$ als ein Verseifungsvorgang deuteten, der zu 91 % quantitativ in diesem Sinne verläuft, während die restlichen 9 % infolge komplizierter Nebenreaktion zu Tri-, Tetra- Tetra- und Pentathionat reagieren.

4. VERSUCHE MIT KONZENTRIERTER SILBERNITRATLÖSUNG.

Bis jetzt wurde bei allen Versuchen in verhältnismäßig verdünnter Lösung gearbeitet und Thiosulfat mit der berechneten Menge Silbernitratlösung (+10 %) gefällt. Arbeitet man dagegen in konzentrierter Lösung mit einem großen Überschuß ca. 10-fach an Silbernitrat, so deutet der qualitative Befund auf einen anderen Reaktionsverlauf hin.

Die Fällung ist nur einen Augenblick weiß, geht dann sehr schnell über verschiedene Zwischenstufen, die keine einheitliche Farbe zeigen, sondern stets miteinander gemischt sind, in einen rotbraunen Körper über, der nun beinahe unbegrenzt haltbar ist. Durch Licht wird er äußerlich schwarzbraun (wahrscheinlich metallisches Silber). Im Dunkeln aufbewahrt, zeigt er auch nach 3 Wochen noch keine Veränderung. Es ist also ohne weiteres möglich, diesen Körper zu isolieren und analysieren.

Versuch 18. 20 g Silbernitrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst, 5,00 ccm Thiosulfat (1/200 Mol) zugegeben und mit 5 ccm Wasser das Thiosulfat nachgespült, so daß das Gesamtvolumen 30 ccm betrug. Der anfangs fast weiße, dann mischfarbige Niederschlag ist nach $1\,^1/_2$ bis 2 Minuten einheitlich rotbraun. Bei diesem Versuche wurde zum

ersten Mal nach 2 Min. abfiltriert und im Filtrat durch Titration der freien Säure bestimmt, wie viel Thiosulfat zerfallen ist. Der Fortschritt des Thiosulfat-Zerfalls wurde wieder zeitlich verfolgt und zwar so, daß immer bei genau gleichem Ansatz nach verschiedenen Zeiten abfiltriert und im Filtrat die Säure bestimmt wurde. Die Ergebnisse des Versuches 18 sind in der folgenden Tabelle 18 zusammengestellt. Alle Versuche wurden bei einer Versuchstemperatur von 10° durchgeführt.

Nr.	Zeit in Minuten	% zersetztes Thiosulfat
1	2	90,84
2	3	90,60
3	4	90,60
4	10	88,60
5	20	89,41
6	240	88,96

Die Versuche zeigen also, daß bereits nach 2 Minuten 90 % des Thiosulfats zerfallen sind, ein Wert, der auch nach 4 Stunden nicht überschritten wird. Auch hier zeigt sich wieder, daß die Reaktion nicht ganz vollständigg zu Ende verläuft oder daß diese letzten 10 % sich anders zersetzen, ohne Abgabe von Säure. Da nun bereits praktisch das gesamte Thiosulfat zersetzt ist, kann dieses nicht mehr am Aufbau dieses rotbraunen Körpers beteiligt sein. Er wurde zunächst qualitativ untersucht. Wäscht man ihn gründlich mit Wasser, so gibt er fortlaufend Silbersulfat ab. Mit Ammoniak wird er vollkommen gespalten in einen schwarzen Körper (wahrscheinlich Ag_2S und Silbersulfat). Demnach wäre der rotbraune Körper aufgebaut aus Ag_2S und Ag_2SO_4.

Versuch 19. 5 g Silbernitrat wurden in 7 ccm Wasser gelöst und 0,5 g Natriumthiosulfat in 4 ccm Wasser hinzugegeben. Schön rotbraune Fällung, die mit Wasser-Alkohol-Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuumexsikkator getrocknet wurde. Zur Analyse wurde die Einwage mit rauchender Salpetersäure oxydiert, damit kein Schwefel als H_2S oder SO_2 entweichen konnte, wurde ein Peligotrohr mit rauchender Salpetersäure vorgelegt. Silber wurde als AgCl gefällt und gewogen, Schwefel als $BaSO_4$. Die Analyse ergab 80,20 Ag, 12,56 S. Ag : S = 1 : 0,52. Es wurden nun noch eine Anzahl solcher Versuche bei verschiedener Konzentration und Temperatur durchgeführt, die in nachstehender Tabelle aufgeführt sind:

Tabelle 19.

Nr.	Temp.	Ges. Vol. ccm	g $AgNO_3$	g $Na_2S_2O_3$	% Ag	% S	Ag : S
19	20	30	5	0,5	80,20	12,56	1 : 0,52
20	20	30	15	1,5	80,07	12,45	1 : 0,523
21	70	22	15	1,5	79,13	11,70	1 : 0,498
22	20	29	30	2,0	77,08	11,28	1 : 0,492
23	65	20	5	0,5	81,06	11,78	1 : 0,489
24	65	20	5	0,5	79,01	11,66	1 : 0,496
25	0	20	5	0,5	76,94	11,60	1 : 0,509

Die Analyse zeigt, daß auf 2 Silber stets ein Schwefel kommt. Errechnet man aus der Differenz Sauerstoff, so ergibt sich bei einigen Versuchen Ag : O = 1 : 1 (bei Versuch 22 1,01 Sauerstoff, bei Versuch 25 1,00 Sauerstoff). — Die Spaltung mit verdünntem Ammoniak ergibt Ag_2S und Ag_2SO_4. Es wurde nun untersucht, in welchem Verhältnis Ag_2S Ag_2SO_4 vorliegen. Ein Teil des Präparats von Versuch 21 wurde einige Zeit mit verdünntem Ammoniak behandelt und von Rückstand quantitativ abfiltriert. Das Filtrat gab mit Bariumnitrat eine Sulfatfällung, die Prüfung auf Thiosulfat und Sulfit verlief negativ. Die quantitative Silber- und Sulfat-Bestimmung ergab Ag : S = 1 : 0,531. Der Rückstand wurde mit rauchender Salpetersäure oxydiert und ebenfalls Ag + S bestimmt. Er enthielt 86,54 % Ag und 12,32 % S, bestand also zu 98,88 % aus Silbersulfid. Das Verhältnis Ag : S war 1 : 0,479.

0,7752 g vom Präparat 22 wurden nun ebenfalls mit verdünntem Ammoniak behandelt, im Filtrat Ag : S bestimmt und aus der Silberbestimmung berechnet, wieviel Sulfat im Filtrat vorhanden ist. Das Verhältnis des gelösten Ag zum gelösten S (Sulfatschwefel) war 1 : 0,514. Auf Silbersulfat umgerechnet ergab sich, daß 0,3942 g als Ag_2SO_4 in Lösung gingen. Der Rückstand war Silbersulfid: 0,3758 g. $Ag_2S + Ag_2SO_4 = 0{,}7700$ g gegenüber 0,7552 g der Einwage. Das Verhältnis Ag_2S (Rückstand: Ag_2SO_4 (Filtrat) = 1 : 0,881. Der Körper besteht also annähernd aus 1 Ag_2S + 1Ag_2SO_4. Daß das Verhältnis nicht genau 1 : 1 ist, erklärt sich dadurch, daß beim Waschen des Körpers mit Wasser Ag_2SO_4 bereits herausgelöst wurde.

Es ist sehr merkwürdig, daß ein aus Ag_2S und Ag_2SO_4 bestehender Körper rotbraun gefärbt ist, wie es an sich schon merkwürdig ist, daß Ag_2S und Ag_2SO_4 eine Verbindung bilden sollen. Wahrscheinlich gemacht wird es dadurch, daß Th. Poleck und K. Thümmel (Ber. 16, [1883] 2435) in konzentrierter Lösung Silbernitrat an Ag_2S anlagern konnten, wobei eine grüngelbe Verbindung entstand.

Die rotbraune Verbindung $Ag_2S : Ag_2SO_4$ würde also sich bilden, wenn in konzentrierter Lösung Ag_2S und Ag_2SO_4 zusammentreffen. Sie dürfte demnach nicht nur bei dem besprochenen Zerfall des Silberthiosulfats entstehen, sondern müßte auch synthetisch aufgebaut werden können. Zu diesem Zwecke wird 20 g Silbernitrat in 15 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm Na_2S-Lösung (= 0,160 g Sulfidschwefel) gefällt und im gleichen Augenblick 15 ccm Na_2SO_4-Lösung (= 0,160 g Sulfatschwefel) zugegeben. Es entsteht eine braune Fällung, die sich ganz ähnlich wie die bei der Silberthiosulfat-Zersetzung entstehende Fällung verhielt.

Nun wurde das Verhalten gegen Wasser des bei der Silberthiosulfat-Zersetzung aus konzentrierten Lösungen entstehenden rotbraunen Körpers ($Ag_2S : Ag_2SO_4$), das des synthetisch dargestellten $Ag_2S : Ag_2SO_4$ und das des Silbersulfats allein vergleichend untersucht. Es wurde von den 3 Körpern soviel eingewogen, daß immer gleiche Mengen an Silbersulfat vorlagen. Dann wurden sie mit

gleichen Mengen Wasser gleiche Zeit geschüttelt und dann bestimmt, wieviel Ag_2SO_4 in Lösung gegangen war.

Je 1 g des rotbraunen Körpers, einmal dargestellt durch Silberthiosulfat-Zersetzung, das andere Mal synthetisch und 0,556 g Silbersulfat wurden mit Wasser von 20° (150 ccm) geschüttelt. Nach 30 Minuten waren folgende Mengen des vorhandenen Silbersulfats in Prozenten in Lösung gegangen:

$Ag_2 . Ag_2SO_4$ (Thiosulfat!)	$Ag_2S . Ag_2SO_4$ (synthetisch!)	Ag_2SO_4
42,88	53,41	100 %

Der Versuch zeigt tatsächlich, daß das an Ag_2S gebundene Silbersulfat wesentlich langsamer in Lösung geht, als reines Ag_2SO_4. Zwischen den beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten rotbraunen Verbindungen besteht hinsichtlich der Abspaltbarkeit des Silbersulfats kein großer Unterschied. Das Silbersulfat des rotbraunen Körpers ist also dem Silbersulfid nicht einfach beigemischt, sondern in lockerer, zweifellos durch Nebenvalenz betätigter Bindung an dieses angelagert: $Ag_2S \ldots Ag_2SO_4$. Diese Verbindung ist in Wasser mit hoher Silberkonzentration beständig, wird aber durch reines Wasser allmählich quantitativ abgespaltet.

Weiter wurde untersucht, ob 1 Ag_2S nicht $1Ag_2SO_4$ sondern evtl. 2 oder 3 Mol Ag_2SO_4 anlagern kann. Zu diesem Zweck wurden Ag_2S und Ag_2SO_4 in den entsprechenden Mengen zusammen gefällt, die entstehenden braunen Fällungen wieder mit Wasser geschüttelt und das gelöste Silbersulfat bestimmt. Bei dem Niederschlag, der auf Grund des Ansatzes aus $1Ag_2S : 2Ag_2SO_4$ besteht, war nach 30 Minuten erst 62,4 % vom Silbersulfat gelöst, d. h. von 2 Mol Ag_2SO_4 wurden 1,25 Mol sehr rasch herausgelöst. Der Versuch spricht dafür, daß nur die Molekülverbindung $1Ag_2S : 1Ag_2SO_4$ existiert. Auch hier sind für die endgültige sichere Klärung noch einige Versuche notwendig.

5. VERSUCHE IN SEHR VERDÜNNTEN LÖSUNGEN.

Führt man die Fällung und anschließende Zersetzung des Silberthiosulfats in sehr verdünnter Lösung aus, so erhält man im Augenblick der Thiosulfatzugabe zur $AgNO_3$-Lösung eine weiße Fällung. Diese wird augenblicklich gelb, gleichzeitig verschwindet der Niederschlag immer mehr. Die Farbe geht dann in ein leuchtendes Rot über; in diesem Augenblick ist der Niederschlag vollkommen verschwunden; es entsteht eine klare, völlig durchsichtige rote Lösung. Diese rote Lösung ist bei Temperaturen unter 20° verhältnismäßig lange (5 Min.) beständig, wird dann braun, undurchsichtigg und schließlich trübe. Erst nach einiger Zeit scheidet sie schmutzig braune Flocken aus. Es wurde mit folgendem Ansatz gearbeitet. 1,7 g Silbernitrat werden in 1000 ccm Wasser gelöst und mit 1,3 g Natriumthiosulfat in 50 ccm Wasser versetzt.

Bei der Zersetzung des Silberthiosulfats scheint eine Zwischenverbindung zu entstehen, die eine verhältnismäßig große Löslichkeit hat. Es wurde nun der gleiche Versuch mehrmals durchgeführt, aber immer weniger Wasser zur Lösung verwendet. So sollte annähernd festgestellt werden, welche Löslichkeit der Körper besitzt. Bei Verwendung von 450 ccm Wasser erhält man gerade noch eine Lösung, bei weniger Wasser nicht mehr. Auffallend daran war, daß bei den Versuchen, die mit weniger als 450 ccm Flüssigkeit durchgeführt worden, die über der Fällung stehende Lösung nicht gefärbt war. Gießt man die aus konzentrierter Lösung erhaltene Fällung nachträglich schnell in 1000 ccm Wasser, so erhält man ebenfalls keine rote Lösung.

Qualitative Versuche mit der roten Lösung.

Die auf die eben beschriebene Weise dargestellte rote Lösungg gab auf Zusatz von Bariumnitrat sofort eine braunrote, flockige Fällung. Da sie auch auf Zusatz anderer Metallsalze etwa des Ca — Sr — Mg und Zn eine ähnliche braune Fällung gab, wurde zunächst vermutet, daß die rote Lösung ein Anion enthält, welches mit dem zugesetzten Kation braune Verbindungen bildet. Als aber die gleichen Fällungen auch durch Zusatz von Ammoniumsulfat, Natriumnitrat und Kaliumoxalat und sogar mit verdünnter Schwefelsäure entstanden, lag es nunmehr nahe, anzunehmen, daß es sich hier um die Koagulation eines kolloidal gelösten Stoffes handelt. Bestätigt wurde diese Annahme durch einen Dialyseversuch, bei dem keine Spur der roten Lösung durch die Membrane diffundierte. Silbernitrat hingegen, das zum Vergleich dialysiert wurde, diffundierte nach sehr kurzer Zeit reichlich hindurch. Aus den Zersetzungsversuchen mit reinem Silberthiosulfat in konzentrierter Lösung geht eindeutig hervor, daß nach 2 Minuten 90 % des Thiosulfats in Sulfid und Schwefelsäure gespalten sind. Daraus muß man schließen, daß die stark verdünnte rote Lösung ebenfalls hauptsächlich Ag_2S enthält und zwar in kolloidaler Form

Quantitative Versuche.

In 8 Einzelversuchen wurden nun je 1/100 Mol $AgNO_3$ in 1000 ccm Wasser mit 1/200 Mol $Na_2S_2O_3$ gefällt und die Reaktion nach einer bestimmten Zeit durch Zugabe einer definierten alkalischen Kaliumjodidlösung abgestoppt. Die Zugabe der Kaliumjodidlösung erfolgte immer dann, wenn das Reaktionsgemisch eine einheitliche Färbung hatte. Auf diese Weise wurde — wie bereits beschrieben, die in einem bestimmten Zeitpunkte noch vorhandene Thiosulfatmenge und die gleichzeitig aus dem Thiosulfatzerfall stammende Schwefelsäure festgelegt, die dann in bekannter Weise titriert wurden.

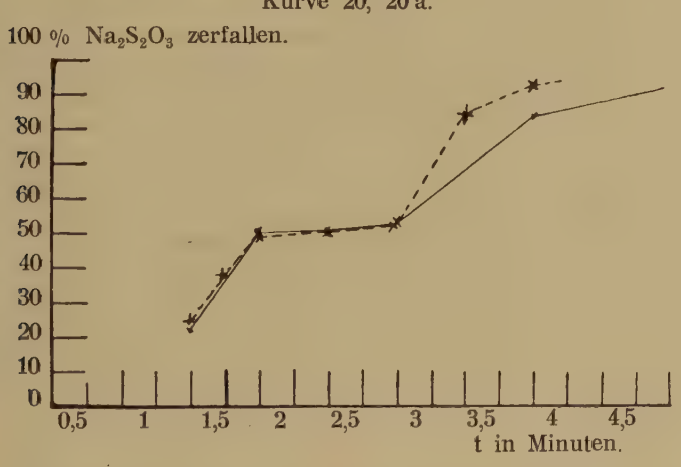
Tabelle 20 (Kurve 20 u. 20a).

Nr.	Zeit i. Min.	Farbe d. Ndschlg.	direkte Titration % S_2O_3 noch vorh.	% S_2O_3 zerf.	direkte Titration % S_2O_3 zerf. (H_2SO_4-Titr.)	% S_2O_3 zerf. d. Paral Vers. 20a
1	1	gelb	78,01	21,99	24,40	23,20
2	1,25	gelbrot	—	—	—	37,59
3	1,5	dunkelr.	50,70	49,30	52,30	48,52
4	2	dunkelr.	49,93	50,07	52,15	49,30
5	2,5	dunkelr.	46,80	53,20	56,79	53,20
6	3	dunkelbr.	—	—	—	84,20
7	3,5	dunkelbr.	15,80	84,20	83,58	—
8	4,5	schwarzbr.	7,80	92,20	—	—

In der vorletzten Spalte sind die aus der Schwefelsäuretitration gewonnenen Prozente Thiosulfat aufgeführt, die durchweg höher wie die aus der Jodtitration erhaltenen Werte liegen. Eine Erklärung für diese Differenz kann nicht gegeben werden. Die letzte Spalte verzeichnet die Ergebnisse des Parallelversuchs 20a, die mit jenen von Versuch 20 gut übereinstimmen.

Die Ergebnisse sind graphisch in Kurve 20 und 20a ausgewertet, die einen sehr überraschenden Verlauf nehmen.

Kurve 20, 20a.



Während in den Versuchen 15 und 16 mit 270 bzw. 425 ccm Gesamtvolumen die Zersetzung des ausgefällten Silberthiosulfats schon nach 2 Minuten ihren Höchstwert mit 90 % erreicht, was sich in dem steilen Anstieg der Kurven 15 und 16 anzeigt, weist die Kurve der kolloidalen Lösung des Silberthiosulfats einen scharfen Haltepunkt auf, wenn 50 % des gesamten Silberthiosulfats zerfallen sind. Dieser Punkt wird nach 1,5 Minuten erreicht, wobei die Lösung vollkommen klar und tiefrot ist. Während einer ganzen Minute nun hält dieser Zustand an, wie der horizontale Kurvenverlauf in dieser Zeitspanne beweist. Erst nach 2,5 Minuten wird die Lösung dunkler, schließlich

undurchsichtig schwarzbraun. Eine Ausflockung dieser Lösung wurde in einzelnen Fällen erst nach 10 Minuten, in anderen bereits nach 3 Minuten beobachtet. Mit der Verfärbung der tiefroten Lösung steigt — wie die Kurve beweist, die Zersetzungsgeschwindigkeit des Silberthiosulfats und erreicht wiederum bei ca. 90 % ihren Höchstwert. In den Versuchen, in denen bereits nach 3 Minuten eine Ausflockung der kolloidalen Lösung eintrat, ist die Zersetzungsgeschwindigkeit größer als wie in den klaren braunschwarzen Lösungen. Diese Feststellung ergibt sich aus dem Parallelversuch 20a, bei dem bereits nach 3 Minuten im Gegensatz zu Versuch 20 Ausflockung eintrat. Während der Kurvenzug 20a (gestrichelt) sich bis zu diesem Zeitpunkt vollkommen an jenen von Versuch 20 anlehnt, verläuft er von diesem Augenblick infolge der Ausfällung der kolloidalen Lösung viel steiler und erreicht seinen Höchstwert früher. Der Grund der frühzeitigen Ausfällung ist wahrscheinlich in dem verwendeten destillierten Wasser zu suchen.

Der durch beide Versuchsreihen sicher gestellte horizontale Kurvenverlauf, der wie bereits erwähnt einsetzt, wenn 50 % des Silberthiosulfats zerfallen sind, legt die Vermutung nahe, daß von diesem Augengblick an es sich um die einheitliche Lösung der bereits mehrfach beschriebenen Verbindung $Ag_2S \cdot Ag_2S_2O_3$ handelt, die ja immer nur dann entstehen kann, wenn auf 1 Mol Ag_2S 1 Mol $Ag_2S_2O_3$ kommt. Diese Bedingung ist ja in diesem Falle erfüllt, da 50 % des $Ag_2S_2O_3$ zu Ag_2S und H_2SO_4 zerfallen sind. Es ist doch sehr überraschend, daß diese Verbindung durch die kolloidale Lösung etwas stabilisiert wird, während sie ja in den Fällungsversuchen 15—17 als Niederschlag vollkommen instabil ist. Es wurde nun auch versucht aus dieser tiefroten Lösung mit der berechneten Menge Sulfit die bereits beschriebene verhältnismäßig stabile Verbindung $Ag_2S\,Ag_2S_2O_3\,4Ag_2SO_3$ auszuflocken.

Auf Zusatz von Sulfit flockt eine allerdings nicht einheitliche rot gefärbte Verbindung aus, deren qualitative Untersuchung ergab, daß dieser rote Körper wohl noch Thiosulfat enthält.

Mehrere quantitativ durchgeführte Versuche jedoch ergaben vollkommen unbrauchbare Ergebnisse, so daß es unmöglich ist, die der roten Lösung zu Grunde liegende Verbindung abzuscheiden und zu fassen.

6. ZUSAMMENFASSUNG.

1. Es wird eine kurze Übersicht über die bisher beschriebenen Metallthiosulfate und deren Zerfall gegeben.

2. Bei der Zersetzung des Silberthiosulfats treten bisher unbekannte intensiv gefärbte Zwischenstufen auf.

3. Es wurde gefunden, daß die sehr zersetzlichen Zwischenstufen durch Mitfällung von Ag_2SO_3 mit $Ag_2S_2O_3$ einigermaßen stabilisiert werden können.

4. Bei Gegenwart von Ag_2SO_3 konnte die Existenz der roten Zwischenverbindung $Ag_2S : Ag_2S_2O_3 : 4Ag_2SO_3$ nachgewiesen werden.

5. Die Existenz dieser Verbindung ergibt sich aus den zahlreichen Versuchen, bei denen in gewissen Zeitabständen die abgespaltene Schwefelsäure und das im unlöslichen Niederschlag noch vorhandene Thiosulfat bestimmt wurden.

6. Die Zersetzung von $Ag_2S_2O_3$ verläuft bis zu 90 % ohne erkennbare Zwischenstufe. Aus den Thiosulfat-Sulfit-Versuchen zusammen mit den Beobachtungen über die Farbänderungen bei diesem Vorgang muß jedoch geschlossen werden, daß intermediär $Ag_2S : Ag_2S_2O_3$ entsteht, dessen Zerfallsgeschwindigkeit jedoch noch ebenso groß ist, wie die von reinem $Ag_2S_2O_3$.

7. In konzentrierter Silbernitratlösung mit Ag-Überschuß zerfällt $Ag_2S_2O_3$ rasch zu 90 %. Das Zerfallsprodukt Ag_2S bildet mit dem aus Schwefelsäure und Silbernitrat entstehenden Ag_2SO_4 eine braune Doppelverbindung $Ag_2S : Ag_2SO_4$, deren Nachweis wiederum die Annahme einer Verbindung $Ag_2S : Ag_2S_2O_3$ sehr wahrscheinlich macht.

8. $Ag_2S : Ag_2SO_4$ wird durch Wasser allmählich in Ag_2S und Ag_2SO_4 zerlegt. Es kann auch synthetisch aus Ag_2S und Ag_2SO_4 in konzentrierter Silbernitratlösung dargestellt werden.

9. Durch Einwirkung von $Na_2S_2O_3$ auf $AgNO_3$ in sehr großer Verdünnung entsteht eine kolloidale rote Lösung, deren Reaktionsablauf die Annahme der für kurze Zeit einheitlich in Lösung gehenden Verbindung $Ag_2S \cdot Ag_2S_2O_3$ zuläßt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Scholder, spreche ich für die tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

LEBENSLAUF.

Am 2. 8. 1908 wurde ich als Sohn des Reichsbahninspektors David Bauer zu Nürnberg geboren. Nach der Versetzung meines Vaters nach Erlangen besuchte ich dort die Volksschule und legte im Jahre 1929 die Reifeprüfung an der Oberrealschule ab. Vom Wintersemester 1931 ab studierte ich Chemie an der Universität Erlangen, wo ich 1932 das 1. Verbandsexamen und im Jahre 1934 an der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg das 2. Verbandsexamen bestand. Hieran anschließend führte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Scholder vorliegende Doktorarbeit aus, die ich am 25. 6. 1936 mit dem Doktorexamen abschloß. Ab 1. 4. 1936 war ich staatlicher Assistent an der Universität Halle.

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Straße 14
Spezialdruckerei für wissenschaftliche Werke und Dissertationen